

Strukturchemische Studien
an Sulfito-Komplexen des Rhodiums

von
Günter Petrikowski
aus
Augsburg

*Diss. Erlangen
1984*

1984 № 320



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546208_0028

Strukturchemische Studien an Sulfito-Komplexen des Rhodiums

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Günter Petrikowski

aus

Augsburg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

7. Juni 1984

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. Schweizer

Erstberichterstatte:

Prof. Dr. Breitinge

Zweitberichterstatte:

Prof. Dr. Hümmel

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1979
bis Dezember 1983 am Institut für Anorganische Chemie I der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

D A N K

Beck H.P. (Unterstützung)
BoB (Kollega)
Brodersen K. (Institutsmittel)
Breitinger D.K. (Betreuung)
Emmert L. (Kollega)
Liehr G. (Diffraktometermessung)
Ludwig H. (Filmtechnik)
Mink J. (Unterstützung)
O'Brien B. (IR- und FIR-Spektren, AAS)
Sauer mann F. (Glasarbeiten und TGA)
Schlögl R. (XPS-Spektren)

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	1
2. Problemstellung	3
Ergebnisse:	
3. Röntgenbeugung	4
Zusammenfassung	4
Strukturbestimmung von $\text{trans-Na(Rh(SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5
Filmtechnik und röntgenographische	
Charakterisierung	5
Erstellung des Datensatzes	9
Modellfindung und Strukturverfeinerung	9
Strukturbeschreibung	12
Strukturbestimmung von $\text{fac-Na}_3(\text{Rh(SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25
Filmtechnik und röntgenographische	
Charakterisierung	25
Erstellung des Datensatzes	26
Modellfindung und Strukturverfeinerung	27
Strukturbeschreibung	34
Strukturbestimmung von $\text{K}_3(\text{Pt(SO}_3)_2\text{H)Br}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ und	
$(\text{C(HgCl)}_4) \cdot \text{DMSO}$	51
Kristalldaten und Meßtechnik	51
Modellfindung und Strukturverfeinerung von	
$\text{K}_3(\text{Pt(SO}_3)_2\text{H)Br}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$	53
Strukturbeschreibung	53
Modellfindung und Strukturverfeinerung von	
$(\text{C(HgCl)}_4) \cdot \text{DMSO}$	62
Strukturbeschreibung	62

4. Schwingungsspektrometrie	70
Zusammenfassung	70
Schwingungsanalyse von $\text{trans-Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	71
Zuordnung der Schwingungsspektren	71
Symmetrieanalyse	77
Normalkoordinatenanalyse	79
Schwingungsanalyse von $\text{fac-Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	95
Zuordnung der Schwingungsspektren	95
Symmetrieanalyse	99
Normalkoordinatenanalyse	100
Schwingungsanalyse von $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)$ wasserfrei	113
Zuordnung und Charakterisierung	113
Schwingungsanalyse von $\text{fac-K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	117
Zuordnung und Charakterisierung	117
Schwingungsanalysen der polymeren Rhodiumsulfite	
$\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	121
Zuordnung und Charakterisierung von	
$\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	122
Zuordnung und Charakterisierung von	
$\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	124
5. Röntgenphotoelektronenspektrometrie (XPS)	127
Zusammenfassung	127
Experimentelles	127
Ergebnisse der S 2p-Spektren	129
Ergebnisse der N 1s-Spektren	132
Ergebnisse der Rh 3d-Spektren	132

6. Thermoanalyse	143
Zusammenfassung	143
Experimentelles	145
Thermische Zersetzung von $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	145
Thermische Zersetzung von $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	147
Thermische Zersetzung von $\text{fac-Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	149
Thermische Zersetzung von $\text{trans-Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	151
7. Analytik	154
Zusammenfassung	154
Rhodiumbestimmung	154
Schwefelbestimmung	155
Alkalimetallbestimmung	156
Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung ..	156
Wasserbestimmung (Gaschromatographie)	156
Elektronenstrahlmikroanalyse	157
8. Präparation	161
Zusammenfassung	161
$\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	161
$\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	162
$\text{fac-Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und	
$\text{fac-K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	162
$\text{trans-Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	163
9. Geräteliste	165
10. Programmliste	167
11. Zusammenfassung	168
12. Literaturverzeichnis	172

1. EINLEITUNG

Rhodium wurde 1803 von WILLIAM HYDE WOLLASTON gemeinsam mit Palladium im Rohplatin entdeckt. Es gehört zu den selteneren Platinmetallen und steht in der Häufigkeitsliste der Elemente neben Tellur und Rhenium. Die jährliche Weltproduktion an Rhodium beträgt etwa 3 Tonnen.

Rhodium nimmt in der 8. Nebengruppe des Periodensystems eine zentrale Position ein und vereinigt den sauerstoffaffinen Charakter der vorhergehenden 7. Nebengruppe mit dem schwefelaffinen Charakter der folgenden 1. Nebengruppe. In seiner häufigsten und beständigsten Oxidationsstufe III (d^6) bildet Rhodium eine große Zahl hauptsächlich oktaedrischer Komplexe. Für Ammin- und Ethylendiamin-Komplexe, und wie gezeigt wird, [~] für gemischte Sulfito-Komplexe, steht Rhodium (Ionenradius Rh^{3+} : $0.68 \text{ \AA}$) strukturellchemisch seinem leichteren Homologen Kobalt (Ionenradius Co^{3+} : $0.63 \text{ \AA}$) näher, als den benachbarten Platinmetallen.

Die S- und O-Koordination der Sulfitgruppe ist gegenüber Rhodium gleichermaßen begünstigt. In Rhodiumsulfiten kann die Sulfitgruppe eine maximale Zähigkeit bis zu vier erreichen. Eine erste Einteilung und Charakterisierung der mannigfaltigen SO_3 -Koordinationstypen wurde von G. NEWMAN und D. B. POWELL (Lit. 50) aufgestellt. Ein Überblick über strukturelle und spektrometrische Daten der wichtigsten Übergangsmetallsulfito-Komplexe ist in (Lit. 10, 62) enthalten.

Für Zentralatome hoher Koordinationszahl und ausgeprägter S- / O-Affinität sind Sulfito-Komplexe mit geordneten bis stark fehlgeordneten, ein- bzw. mehrdimensionalen Netzstrukturen zu erwarten. Viele der bekannten Rhodiumsulfite liegen als Präzipitate mit unbekannter Polymerstruktur vor. Die hohe Koordinationsfähigkeit der Sulfitgruppe beeinflusst Präparation und Kristallzüchtung von Rhodiumsulfiten beachtlich.

Das erste Rhodiumsulfit wurde 1868 von R.BUNSEN (Lit.74) beschrieben und 1890 von K.SEUBERT und R.KOBBE (Lit.76) analytisch untersucht. Bis 1933 gerieten Rhodiumsulfite in Vergessenheit, bevor H.REIHLEIN und W.HÜHN (Lit.75) sie erneut aufgriffen. In der Folgezeit beschäftigten sich ausschließlich russische Forscher mit der Chemie des Rhodiums. Die Arbeitsgruppe um V.V.LEBEDINSKII und E.V.SHENDERETSKAJA synthetisierte und untersuchte in den 40er - 50er Jahren Ammin-Sulfito-Rhodate. In den 70er Jahren wurde die Sulfitochemie des Rhodiums durch I.B.BARANOVSKII, G.P.SYRTSOVA und YU.YA.KHARITONOV erneut belebt. Es konnte eine Reihe stabiler Rhodiumsulfite durch Einsatz von mehrzähligen Liganden (Dimethylglyoximat) und voluminöser Gegenionen (Guanidinium-Kation) synthetisiert werden. Ein ausführlicher Überblick über die Sulfitochemie des Rhodiums ist in (Lit.81,82) enthalten.

2. PROBLEMSTELLUNG

Ausgehend von experimentellen und schwingungsspektrometrischen Erfahrungen in der Sulfito-Komplexchemie des Platins (Lit.10) und Palladiums (Lit.62) im Arbeitskreis BREITINGER, wurde die Reihe der Platinmetalle um das Rhodium ergänzt. Um übersichtliche Schwingungsspektren zu erhalten wurden anionische Sulfitokomplexe mit einfachen Amin-Liganden gewählt. Die Neigung der Rhodiusulfite zur Polymerisation sollte durch Einführen eines mehrzähligen Liganden unterdrückt werden. Besonderes Interesse galt den noch wenig untersuchten Strukturprinzipien in den Rhodiusulfiten. Als Untersuchungsmethoden wurden die Röntgenstrukturanalyse, Schwingungs- und Photoelektronen-Spektrometrie gewählt. Die Arbeit sollte durch Normalkoordinatenanalysen abgerundet werden.

ERGEBNISSE :

3. RÖNTGENBEUGUNG

Zusammenfassung :

Obwohl Rhodiumsulfit-Komplexe seit langem bekannt sind, ist nur ein geringer Teil röntgenographisch charakterisiert. Die hier beschriebenen Strukturen von $\text{trans-Na(Rh(SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{fac-Na}_3(\text{Rh(SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ stellen die ersten vollständigen röntgenographischen Strukturbestimmungen an Rhodiumsulfiten dar. In beiden Verbindungen ist die Sulfitgruppe über Schwefel koordiniert. Der trans-Einfluß der Sulfitgruppe wurde für die Rh-S- und Rh-N-Bindung mit $0.032 \text{ \AA}$ bzw. $0.180 \text{ \AA}$ bestimmt. Die Sulfitgruppen enthalten durchschnittliche O-S-O- und Rh-S-O-Winkel von 108.8° bzw. 110.3° . Die mittlere S-O-Bindungslänge beträgt $1.483 \text{ \AA}$. $\text{fac-Na}_3(\text{Rh(SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lag als vezwillingtes Material vor und wurde in einer "average"-Raumgruppe $R\bar{3}m$ bestimmt. 1939 wurde von BOKII (Lit.83,84) für diese Verbindung eine ditrigonal-skalenoedrische Punktgruppe goniometrisch ermittelt, was mit der hier erkannten Verzwillingung verträglich ist. Das Handwerk der röntgenographischen Strukturbestimmung wurde über die Strukturlösungen von $\text{K}_3(\text{Pt}((\text{SO}_3)_2\text{H})\text{Br}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{C(HgCl)}_4) \cdot \text{DMSO}$ eingeübt.

Strukturbestimmung von trans - $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Filmtechnik und röntgenographische Charakterisierung

Die Verbindung kristallisiert in farblosen monoklinen Prismen. Für Einkristalluntersuchungen wurden unter dem Polarisationsmikroskop optisch homogene Kristalle mit einer Kantenlänge von etwa 0.3 mm ausgewählt und mit Zaponlack an einen Quarzfaden geklebt. Die präparierten Einkristalle wurden optisch vorjustiert. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten, der Punkt- und Raumgruppe wurden Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen erstellt. $\text{Cu K}(\alpha)$ - und $\text{Ag K}(\alpha)$ -Strahlung veränderten das Kristallmaterial nicht, während sich unter $\text{Mo K}(\alpha)$ -Strahlung die Kristalle gelb verfärbten, ohne die Reflexionsbedingungen zu beeinflussen. Die Schwingungsspektren der veränderten Kristalle zeigten keine Abweichungen.

Aus einem vollständigen Satz von Präzessionsaufnahmen konnte ein monoklines Punktgitter bestimmt und die Raumgruppe $P 12_1/c 1$ ermittelt werden. Neben den allgemeinen Reflexionsbedingungen zeigten die intensiven Reflexe der $(0kl)$ - und $(1kl)$ - Schicht zusätzlich Auslöschungskriterien für A-Zentrierung.

Die Metrik des Punktgitters wurde in allgemeiner Darstellung und in vektorieller Form über seine Selling-Skalarprodukte aufgestellt. Sind alle Selling-Parameter kleiner oder gleich Null, liegt die Elementarzelle nach DELAUNAY (Lit.1) in ihrer reduzierten Form vor.

Metrik des Punktgitters aus den Filmaufnahmen:

$$\begin{array}{l}
 a = 8.51 \text{ \AA} \\
 b = 13.70 \text{ \AA} \\
 c = 13.74 \text{ \AA} \\
 \beta = 106.5^\circ
 \end{array}
 \begin{bmatrix}
 0.00 & -33.21 & 0.00 \\
 -39.21 & -187.69 & -155.58
 \end{bmatrix}$$

Selling - Parameter

Die Zellmetrik wurde aus 15 Reflexen einer Guinier-Aufnahme mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ als externem Standard durch least-squares-Verfeinerung gewonnen (Lit.2). Guinier-Aufnahmen mit zerriebener Substanz zeigten D-Werte die in keinem Zusammenhang zur Metrik der Einkristallaufnahmen standen. Durch mechanische Belastung wurde die Kristallstruktur zerstört und ein fremdes Beugungsmuster erzeugt (siehe Tabelle 3.2). Um koinzidente Guinier-Aufnahmen zu erhalten, wurden Mikrokristalle gezüchtet und diese zur Vermeidung von Textureffekten auf eine mit Paraffinöl benetzte Mylarfolie gestreut. Die so gewonnenen Aufnahmen gaben das Beugungsmuster korrekt wieder. Tabelle 3.1 stellt den beobachteten Guinier-Daten die aus der Strukturbestimmung berechneten Reflexparameter gegenüber (Lit.3).

Die experimentelle Dichte wurde mittels Schwebemethode in einer Mischung aus Trichlormethan ($D = 1.4832^{20} \text{ gcm}^{-3}$) und Dibrommethan ($D = 2.4970^{20} \text{ gcm}^{-3}$) bestimmt. Die relevanten Kristall-daten sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt.

Tabelle 3.1

Guinier-Daten von $\text{trans-Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und berechnete Reflexparameter der Aufstellung $\text{P2}_1/\text{a}$.

H K L	$\sin^2\theta_{\text{ber}}$ (10^{-5})	$\sin^2\theta_{\text{exp}}$ (10^{-5})	D_{ber}	D_{exp}	I_{ber}	I_{exp}
0 0 1	898	899	8.135	8.130	100	vst
0 2 0	1274	1272	6.831	6.835	15	w
2 0 0	1375	1373	6.574	6.579	16	w
2 0-1	1633	1632	6.033	6.034	10	w
0 2 1	2172	2164	5.231	5.240	15	w
2 2 0	2649	2648	4.737	4.737	11	w
2 2-1	2907	2897	4.522	4.529	6	w
2 0 1	2913		4.512		3	
1 3 0	3210	3206	4.303	4.305	4	VW
3 1 0	3412	3409	4.173	4.177	6	VW
0 0 2	3592	3595	4.086	4.066	5	VW
1 3-1	3788	3766	3.961	3.972	2	VW
0 2 2	4866	4856	3.495	3.498	2	VW
0 4 0	5095		3.415		7	
4 0-1	5118	5110	3.408	3.410	10	VW
3 1 1	5271	5265	3.358	3.360	2	VW
4 0 0	5500		3.287		2	
0 4 1	5993	5984	3.418	3.151	5	VW
1 4-1	6017		3.143		3	
4 2-1	6392	6388	3.049	3.050	2	VW
4 0-2	6532	6564	3.016	3.009	4	VW
2 2 2	7521	7515	2.811	2.812	5	VW
4 2-2	7806		2.759		2	
2 4 1	8008	7991	2.724	2.727	3	VW
0 0 3	8082		2.712		4	
5 1-1	8210	8195	2.690	2.693	3	VW
3 1-3	8614		2.627		2	
0 4 2	8687	8680	2.616	2.617	5	VW
1 5-1	8883		2.587		2	
4 2-3	11015		2.323		2	
2 4 2	11342		2.289		2	

Tabelle 3.2

Guinier-Daten der zerriebenen Probe $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Nummer	$\sin^2\theta$ (10^{-5})	$\hat{D}$ -Wert	Intensität
1	1409	6.495	st
2	1676	5.954	vst
3	2476	4.899	w
4	3165	4.333	vw
5	5310	3.345	w
6	6676	2.984	w
7	8846	2.592	vw
8	10923	2.333	vw
9	12287	2.199	vw
10	12685	2.165	vw
11	13147	2.126	vw

Tabelle 3.3

Kristallographische Daten für $\text{trans-Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Molmasse	$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	460.32
Raumgruppe		$P 1 2_1/a 1 - C_{2h}^5$
Gitterkonstanten	$a / \text{\AA}$	13.730(3)
	$b / \text{\AA}$	13.661(3)
	$c / \text{\AA}$	8.495(5)
	$\beta / ^\circ$	106.74(3)
Zellvolumen	$V / \text{\AA}^3$	1526(1)
Zahl der Formeleinheiten	Z	4
Dichten	$D_{\text{rö}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.00
	$D_{\text{exp}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.98

Erstellung des Datensatzes

Die Diffraktometermessung wurde mit einem Einkristall ($0.20 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$) unter Verwendung von $\text{AgK}(\alpha)$ -Strahlung ($\lambda = 0.5583 \text{ \AA}$) durchgeführt. Der lineare Massenschwächungskoeffizient betrug 7.46 cm^{-1} . Es wurde keine Absorptionskorrektur vorgenommen. Die Elementarzelle wurde über 25 Reflexe im Winkelbereich $2\theta \sim 25^\circ$ über Anpassung der kleinsten Fehlerquadrate kalibriert und in $P2_1/a$ aufgestellt (Transformationsmatrix $P2_1/c$ nach $P2_1/a$: $001; 0-10; 100$). Jeder Reflex wurde im omega-scan im Bereich $(1.00 + 0.20 \tan \theta)^\circ$ mit einer Geschwindigkeit von $0.15^\circ \text{ sec}^{-1}$ bis zu 3 mal durchfahren. Die Stabilität des Kristalls wurde durch periodische Messung von Standardreflexen ($\overline{622}; \overline{622}; \overline{622}$) kontrolliert. Die beobachtete Intensitätsänderung betrug maximal 3%. Es wurde eine interne Korrektur der Intensitäten vorgenommen. Im vermessenen Winkelbereich ($3^\circ \leq \theta \leq 23^\circ$) konnten 6571 Reflexe gesammelt werden. Die Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe lieferten 3366 unabhängige Reflexe mit einem inneren R-Wert von $R_i = 0.031$ ($R_i = (\sum (N_{eq} \sum (\overline{F}_{eq} - F_{eq})^2) / \sum (N-1) \sum (F)^2)^{1/2}$; (Lit.4). Die Intensitätsstatistik bestätigte erwartungsgemäß die Zentrosymmetrie (Lit.5).

Modellfindung und Strukturverfeinerung

Die Modellfindung erfolgte über Direkte Methoden der Phasenbestimmung (Lit.6) und über Patterson-Synthese (Lit.7). Mit Hilfe der Direkten Methode wurden die Vorzeichen von 300 E-Werten bestimmt und damit 6 Fouriersynthesen gerechnet. Keine der E-Synthesen enthielt charakteristische Strukturmerkmale der Verbindung.

In der dreidimensionalen Patterson-Darstellung traten 3 starke Maxima in den speziellen Positionen

(1)	0.5	0.5	0.0
(2)	0.5	0.0	0.0
(3)	0.0	0.5	0.0

auf, denen Rh-Rh-Vektoren zugeordnet wurden. Mit vier Rhodiumatomen pro Elementarzelle ergaben sich folgende Atomlagen:

(a)	Rh 1	auf (2a)	0.0	0.0	0.0
	Rh 2	auf (2c)	0.5	0.0	0.0
(b)	Rh	auf (4e)	0.25	0.25	0.0
(c)	Rh	auf (4e)	0.25	0.0	0.0
(d)	Rh	auf (4e)	0.0	0.25	0.0

Im Fall (a) sind beide Atomlagen zentrosymmetrisch. In den Fällen (b) bis (d) werden allgemeine Lagen mit zufällig speziellen Parametern eingenommen. Daneben traten 12 weitere Maxima in den allgemeinen Lagen

(4)	0.16	0.0	± 0.04
(5)	0.66	0.0	± 0.04
(6)	0.0	0.16	± 0.08
(7)	0.05	0.16	± 0.08
(8)	0.0	0.66	± 0.08
(9)	0.5	0.66	± 0.08

auf, die als Rh-S-Vektoren erkannt wurden. Obwohl schwingungsspektrometrische Befunde für eine trans-Konfiguration des Moleküls

sprachen, wurde auch die cis-Konfiguration berücksichtigt. Bei cis-Konfiguration kann Rhodium nur allgemeine Atomlagen besetzen. Bei trans-Konfiguration dagegen, kommen nur die beiden unabhängigen Rhodiumlagen nach Fall (a) in Betracht. Allgemeine Atomlagen können hier nicht von Rhodiumatomen besetzt werden, da die Zellmetrik keine trans-ständigen Sulfitgruppen zuläßt. Somit reduzierte sich die Zahl der Kombinationen aus den möglichen Rhodium- und Schwefelkoordinaten auf 26. Die R-Werte der einzelnen Kombinationen lag bei 42 - 48% und führten zu keinem eindeutigen Strukturmodell. Nur mit Berücksichtigung der Natrium-Position konnte das endgültige Strukturmodell festgelegt werden: Rhodiumatome auf spezielle Lagen und trans-ständige Sulfitgruppen. Die benötigten Atomformfaktoren und Korrekturfaktoren für Dispersion wurden den International Tables (Lit.8) entnommen.

Isotrope Verfeinerung der Atomlagen und darauf folgende Fourier- und Differenzen-Fourier-Synthesen lieferten die Positionen der Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffatome. Die anschließende Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für Rhodium und Schwefel wurde wegen des großen Parametersatzes (2 unabhängige Moleküle) im Block-Diagonal-Matrixverfahren durchgeführt. Auf die Lokalisierung der Wasserstoffatome wurde verzichtet. Die Verfeinerung konvergierte mit Wichtung bei $R_w = \frac{\sum w^{1/2} ||F_o| - |F_c||}{\sum w^{1/2} |F_o|} = 0.0669$ ($w = 0.0034 / (\sigma^2(F_o) + 1.0 \cdot 10^{-5} (F_o)^2)$). Der konventionelle R-Wert betrug 0.0672. Im letzten Zyklus lag die maximale Standardabweichung der Ortsparameter für die Kohlenstoffpositionen bei $0.006 \overset{\circ}{\text{Å}}$. Eine abschließende Differenzen-

Fourier-Synthese zeigte die restlichen Elektronendichten der Wasserstoffatome. Die Ortsparameter und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 3.4 zusammengefaßt. Hierin sind die anisotropen Temperaturfaktoren (TF) und deren Äquivalentwerte (U_{eq}) wie folgt definiert (Lit.9):

$$TF = \exp \left(-2\pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^* \right)$$

$$U_{eq} = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Strukturbeschreibung

Die Projektion einer Schicht längs der $[001]$ -Richtung zeigt Abbildung 3.1. Die beiden Komplex-Anionen sind durch unterschiedliche Strichstärken voneinander abgehoben; das Kation ist schraffiert. Abbildung 3.2 zeigt das Anion, während Abbildung 3.3 das Kation mit seiner Koordinationssphäre wiedergibt. In Abbildung 3.4 wird das den Schichtabstand stabilisierende H-Brückensystem dargestellt. Die wichtigsten intra- und intermolekularen Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 3.5 zusammengefaßt.

Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält neben einem Natrium-Ion drei Wassermoleküle und jeweils zur Hälfte zwei unabhängige Komplex-Anionen auf speziellen Lagen. Die Geometrie der beiden Anionen stimmt weitgehend überein. Für eine zusammenfassende Betrachtung wurde eine gemittelte Geometrie der Anionen mit verwandten Kobalt- und Rhodiumkomplexen verglichen (Tabelle 3.6). Die Rhodiumatome besitzen eine pseudo-

Tabelle 3.4

Ortskoordinaten ($\cdot 10^4$), anisotrope Temperaturfaktoren und deren Äquivalentwerte ($\text{\AA}^2 \cdot 10^4$) von $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	
	U_{12}	U_{13}	U_{23}	
Rh 1	0000(0)	0000(0)	0000(0)	149(1)
	0135(3)	0132(3)	0221(3)	
	0001(2)	0069(2)	-0004(2)	
Rh 2	0000(0)	5000(0)	0000(0)	155(1)
	0131(3)	0137(3)	0245(3)	
	-0003(2)	0081(2)	0003(2)	
S 1	1617(1)	-0137(1)	-0333(2)	184(3)
	0148(5)	0145(5)	0323(7)	
	0000(4)	0112(5)	-0004(5)	
S 2	0041(1)	3383(1)	0858(2)	190(3)
	0172(5)	0144(5)	0320(7)	
	0000(5)	0114(5)	0025(5)	
Na	2454(2)	2418(2)	0103(3)	250(5)
O 1	2167(3)	-1002(3)	0538(4)	261(8)
O 2	1546(3)	-0235(3)	-2122(5)	327(8)
O 3	2216(3)	0741(3)	0330(5)	291(8)
O 4	0041(3)	3335(3)	2630(5)	315(8)
O 5	-0884(3)	2871(3)	-0141(4)	256(8)
O 6	0953(3)	2870(3)	0686(5)	299(8)
O 7	1608(3)	1953(3)	-2646(5)	467(10)
O 8	3414(3)	2755(3)	3043(5)	393(9)
O 9	6912(5)	2319(4)	4616(7)	685(12)
N 1	0622(3)	0825(3)	2089(5)	253(9)
N 2	0331(3)	-1161(3)	1649(5)	242(9)

Fortsetzung Tabelle 3.4

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
N 3	710(3)	4625(3)	-1765(5)	211(8)
N 4	-1297(3)	4662(3)	-1876(5)	229(8)
C 1	1245(6)	171(6)	3417(9)	497(13)
C 2	735(6)	-786(5)	3380(8)	483(13)
C 3	-13(4)	4031(4)	-3098(7)	301(10)
C 4	-1061(4)	4500(4)	-3464(7)	327(11)

Tabelle 3.5

Abstände in Ångström und Winkel in Grad (mit Standardabweichungen)
im $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Anion 1:

Rh1-S1	2.325(1)
S1-O1	1.480(4)
S1-O2	1.500(5)
S1-O3	1.472(4)
Rh1-N1	2.068(4)
Rh1-N2	2.078(4)
N1-C1	1.498(8)
N2-C2	1.503(8)
C1-C2	1.480(11)

Anion 2:

Rh2-S2	2.321(1)
S2-O4	1.508(4)
S2-O5	1.484(4)
S2-O6	1.478(4)
Rh2-N3	2.075(5)
Rh2-N4	2.071(4)
N3-C3	1.510(7)
N4-C4	1.492(8)
C3-C4	1.524(8)

O1-S1-O2	108.1(2)	O4-S2-O5	107.7(2)
O1-S1-O3	108.1(2)	O4-S2-O6	108.8(3)
O2-S1-O3	109.0(2)	O5-S2-O6	109.2(2)
O1-S1-Rh1	111.8(2)	O4-S2-Rh2	110.4(2)
O2-S1-Rh1	110.2(2)	O5-S2-Rh2	109.2(2)
O3-S1-Rh1	109.6(2)	O6-S2-Rh2	111.5(2)
S1-Rh1-N1	88.6(1)	S2-Rh2-N3	91.0(1)
S1-Rh1-N2	89.4(1)	S2-Rh2-N4	88.1(1)
N1-Rh1-N2	83.2(2)	N3-Rh2-N4	82.4(2)
Rh1-N1-C1	109.1(3)	Rh2-N3-C3	109.3(3)
Rh1-N2-C2	110.3(3)	Rh2-N4-C4	111.5(3)
N1-C1-C2	110.3(4)	N3-C3-C4	107.8(3)
N2-C2-C1	111.1(4)	N4-C4-C3	108.4(3)

Fortsetzung Tabelle 3.5

Koordination des Kations:

Na-01i	2.322(4)	01i-Na-08	88.5(1)
Na-03	2.330(4)	03-Na-05ii	90.3(1)
Na-05ii	2.383(5)	03-Na-06	95.1(2)
Na-06	2.337(5)	03-Na-07	77.2(2)
Na-07	2.376(5)	03-Na-08	98.3(1)
Na-08	2.508(4)	05ii-Na-06	170.9(2)
		05ii-Na-07	94.6(2)
01i-Na-03	168.5(2)	05ii-Na-08	82.8(1)
01i-Na-05ii	81.3(1)	06-Na-07	93.8(2)
01i-Na-06	94.3(1)	06-Na-08	89.1(1)
01i-Na-07	95.6(2)	07-Na-08	174.8(2)

Koordination des H₂O-Moleküls mit 07:

07-Na	2.376(5)	Na-07-02	98.4(1)
07-02	3.028(6)	Na-07-03	50.7(2)
07-03	2.935(6)	Na-07-09ii	127.0(2)
07-09ii	2.671(8)	02-07-03	47.9(2)
		02-07-09ii	120.9(2)
		03-07-09ii	151.9(5)

Koordination des H₂O-Moleküls mit 08:

08-Na	2.508(4)	Na-08-02i	87.1(4)
08-02i	2.860(6)	Na-08-04ii	89.3(1)
08-04ii	2.879(6)	Na-08-09ii	102.9(1)
08-09ii	2.763(9)	02i-08-04ii	113.5(2)
		02i-08-09ii	104.1(2)
		04ii-08-09ii	141.0(4)

Fortsetzung Tabelle 3.5

Koordination des H₂O-Moleküls mit 09:

09-04ii	2.783(7)	04ii-09-07ii	107.4(2)
09-07ii	2.671(8)	04ii-09-08ii	112.5(2)
09-08ii	2.763(9)	07ii-09-08ii	139.1(4)

Abweichungen der Ethylendiamingruppierungen von der Äquatorialebene des Anions; definiert durch die Normalenvektoren $\bar{n}1$ (Rh1-S1) und $\bar{n}2$ (Rh2-S2):

Anion 1:

N1	0.051 ^o Å
N2	0.022
C1	0.522
C2	-0.054

Anion 2:

N3	-0.037 ^o Å
N4	0.068
C3	0.453
C4	-0.157

Symmetriecode:

- i 1/2-x, 1/2+y, $\bar{z}$
- ii 1/2+x, 1/2-y, z

oktaedrische Umgebung mit zwei Ethylendiamin-Liganden in der Äquatorialebene und zwei axialständige, über Schwefel koordinierte Sulfitgruppen. Durch den trans-Einfluß der Sulfitgruppe ist der Rh-S-Bindungsabstand mit 2.323 Å deutlich gegenüber der cis-ständigen Bindung mit 2.291 Å im fac-(Rh(SO₃)₃(NH₃)₃)³⁺-Anion angehoben. Die mittlere S-O-Bindungslänge der Sulfitgruppen liegt mit 1.478 Å im oberen Bereich S-gebundener Sulfite, der sich zwischen 1.46 bis 1.49 Å erstreckt (Lit.10). Die Abweichungen der O-S-O-Bindungswinkel vom Tetraederwinkel sind nicht bedeutend. Auffällig sind die besonders langen Bindungsabstände S1-O2 (1.500 Å) und S2-O4 (1.508 Å) der Sulfitgruppen. Die Sauerstoffatome O2 und O4 fungieren hier als H-Brückenakzeptoren zu den Wassermolekülen mit O8 und O7 bzw. mit O8 und O9. Diese H-Brücken wirken innerhalb der Schicht. Die verbleibenden Sauerstoffatome der Sulfitgruppen besitzen intramolekulare Wechselwirkungen zu NH₂-Gruppen des Ethylendiamins und sind zusätzlich durch Koordination an das Na⁺-Ion zur (ab)-Ebene ausgerichtet.

Die beobachteten Rh-N-Bindungsabstände und die Winkel N-Rh-N in den Chelatringen stimmen mit den Werten des (Rh(en)₃)³⁺-Kations überein. Die Sulfitsauerstoffatome O1, O3, O5 und O6 bilden wie bereits erwähnt mit den NH₂-Gruppen der Chelatringe H-Brücken mit einem mittleren N-O-Abstand von 2.97 Å. Dabei befinden sich die Atome O1 bzw. O5 in Richtung der jeweiligen Rh-S-Bindung direkt über N2 bzw. N4 und üben den stärksten Einfluß auf die Orientierung der RhN₄-Gruppe aus, die symmetriebedingt planar ist. Die Punktsymmetrie der Anionen erzeugt

für die koordinierten Chelatringe entgegengesetzte Chiralität. Die optisch inaktiven $M\Delta\lambda$ -Konformationen im Kristall bleiben, wie durch Polarimetrie bestätigt, in Lösung erhalten.

$\text{Trans-Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bildet eine Einschichtenstruktur parallel der (ab)-Ebene. Die Rhodiumatome liegen exakt in der (ab)-Ebene, während die Na^+ -Ionen $0.10 \text{ \AA}$ und die Schwefelatome $0.30 - 0.70 \text{ \AA}$ abweichen. Daher sind die beiden unabhängigen Rh-S-Vektoren gegen die Ebene (001) etwas geneigt und stehen untereinander nahezu orthogonal. Die Na^+ -Ionen liegen pseudo-spezial ($\sim 0.25 \sim 0.25 \sim 0.0$) und besitzen eine gestörte oktaedrische Umgebung. Die Äquatorialebene der Kationenumgebung ist leicht zur (ab)-Ebene geneigt und enthält vier Sauerstoffatome aus zwei Paaren unabhängiger Sulfitgruppen.

Axial sind zwei Wassermoleküle koordiniert. Die Verknüpfung innerhalb der Schicht wird hauptsächlich durch Kation-Anion-Wechselwirkung bestimmt. Zusätzliche Stabilität erlangt die Schicht durch die Wassermoleküle, die benachbarte Sulfitgruppen über H-Brückensysteme parallel der Ebene (001) verknüpfen.

Bei Vernachlässigung des geringen Unterschiedes zwischen der a-Achse ($13.73 \text{ \AA}$) und b-Achse ($13.66 \text{ \AA}$) und durch Gleichsetzen der unabhängigen Komplexanionen, kann die Struktur der Schicht pseudo-tetragonal, c-zentriert beschrieben werden. Die pseudo-vierzählige Drehachse längs $[0.25 \ 0.25 \ z]$ führt die Anionen ineinander über. Diese pseudo-Symmetrie konnte bereits in den Filmaufnahmen der (0kl)- und (1kl)-Schicht (Aufstellung $P2_1/c$) beobachtet werden. Die Identitäts-

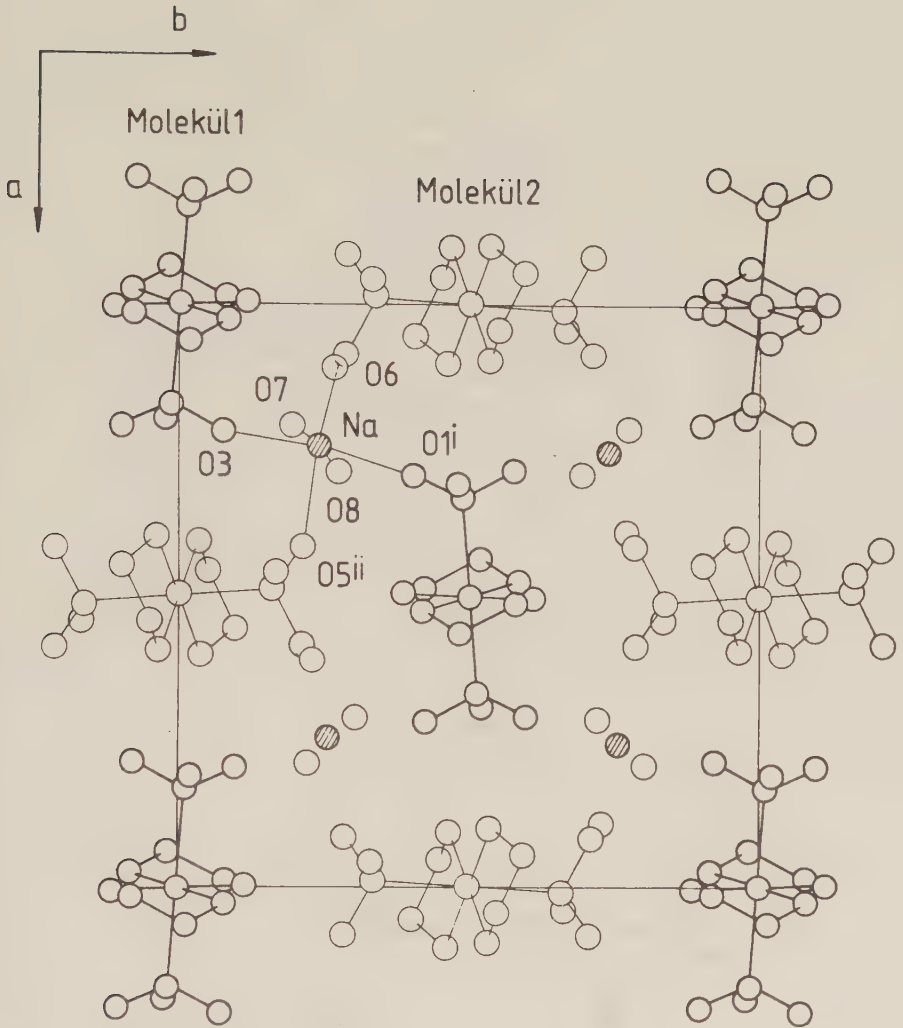


Abbildung 3.1

Projektion einer Schicht im $\text{trans-Na[Rh(SO}_3)_2(\text{en})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ längs $[001]$. Die kristallographisch unabhängigen Anionen sind durch unterschiedliche Strichstärken gekennzeichnet. Das Kation ist durch Schraffur hervorgehoben.

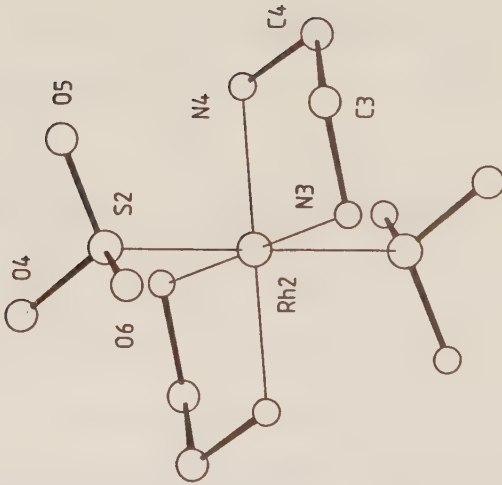


Abbildung 3.2

Das $[Rh(SO_3)_2(en)_2]^+$ - Anion

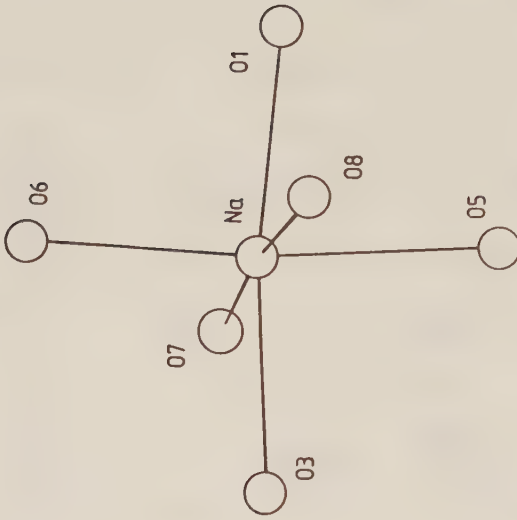


Abbildung 3.3

Koordinationsphäre des Na^+ - Kations im
trans - $Na[Rh(SO_3)_2(en)_2] \cdot 3H_2O$.

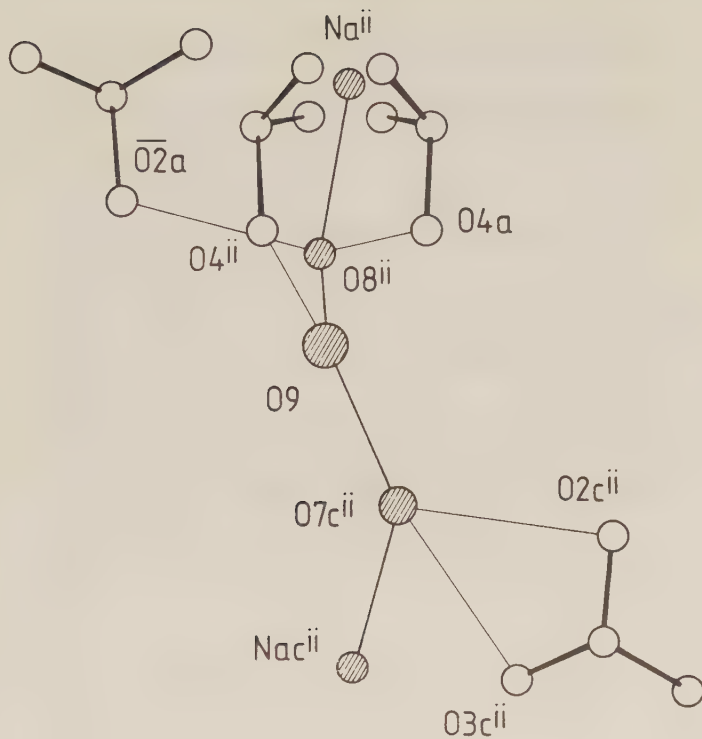


Abbildung 3.4

Projektion des H-Brückensystems zwischen den Schichten $\{001\}$.

periode der Schichtabfolge ($c \cdot \sin(180^\circ - \beta)$) beträgt $8.13 \text{ \AA}$. Dieser Wert entspricht dem beobachteten D-Wert aus dem intensivsten Reflex (001) der Guinieraufnahme.

Der Zusammenhalt der Schichten in [001]-Richtung erfolgt ausschließlich über H-Brücken mit Beteiligung der Wassermoleküle. Das Wassermolekül mit 09 befindet sich nahezu auf halber Höhe ($z = 0.462$) und bildet H-Brücken zu den Wassermolekülen mit 07 (H-Donor) und 08 (H-Akzeptor). Die Enden 07 und 08 dieses H-Brückensystems koordinieren translationsäquivalente Natriumionen. Damit entsteht eine Helix Na-08-09-07-Na, die sich in c-Richtung durch das Gitter zieht. Durch mechanische Belastung kann das H-Brückensystem längs der [001]-Richtung aufgebrochen werden. Guinieraufnahmen der zerriebenen Substanz zeigen deutlich kleinere Netzebenenabstände, als den die Schichtenverbindung charakterisierenden D-Wert von $8.13 \text{ \AA}$.

Tabelle 3.6

Gemittelte Bindungsabstände in Angström und Bindungswinkel in Grad vergleichbarer Verbindungen.

Verbindung	M - S Abstand	S - O Abstand	O - S - O Winkel	M - S - O Winkel	M - N Abstand	Chelat- winkel	Literatur
trans - $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$	2.323	1.487	108.5	110.4	2.073	82.8	*)
$(\text{Rh}(\text{en})_3)^{3+}$							
fac - $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3)^{3-}$	2.291	1.478	108.6	110.2	2.062	83.6	(Lit.17) *)
trans - $(\text{Co}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$	2.267	1.489	108.9	110.1	1.959	85.0	(Lit.11)
cis - $(\text{Co}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$	2.220	1.485	109.4	109.6	1.985	85.3	(Lit.12)
trans - $(\text{Co}(\text{SO}_3)(\text{en})_2(\text{NH}_3))$	2.227	1.475	110.5	108.4	1.901	85.8	(Lit.16)
trans - $(\text{Co}(\text{SO}_3)(\text{en})_2(\text{Cl}))$	2.204	1.480	109.9	109.1	1.961	85.6	(Lit.15)
trans - $(\text{Co}(\text{SO}_3)(\text{en})_2(\text{NCS}))$	2.203	1.485	110.3	—	1.962	86.4	(Lit.14)
trans - $(\text{Co}(\text{SO}_3)(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O}))^+$	2.181	1.462	110.1	108.8	1.943	86.1	(Lit.13)

*) diese Arbeit

Strukturbestimmung von fac - $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Filmtechnik und röntgenographische Charakterisierung

Die Verbindung bildet farblose rhomboedrische Prismen. Für Einkristallaufnahmen ausgewählte Kristalle zeigten unter dem Polarisationsmikroskop in allen Richtungen vollständige Auslöschung bei 90° . Die Kantenlänge der mit Zaponlack präparierten Einkristalle betrug etwa 0.3 mm. Es wurden Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen erstellt. Analog zu $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ war bei längerem Einwirken von $\text{Mo K}_{(\alpha)}$ -Strahlung eine Veränderung der Kristalle festzustellen. In den Filmaufnahmen traten zusätzliche Reflexe auf, die Kristalle verfärbten sich gelb und zeigten mosaikartige Risse. $\text{Cu K}_{(\alpha)}$ - und $\text{Ag K}_{(\alpha)}$ -Strahlung veränderten das Kristallmaterial nicht. Auslöschungsbedingungen und Intensitätssymmetrie des ersten Filmsatzes führten zu einem monoklinen Raumgitter (Lauesymmetrie: $2/m$) mit nicht erlaubten Raumgittertyp F. Eine Testmessung am Einkristalldiffraktometer ergab für den selben Kristall eine trigonale Punktgruppe mit erfüllter Rhomboeder-Auslöschung. An weiteren unterschiedlich orientierten Kristallen wurde versucht die hexagonale Aufstellung der Diffraktometermessung zu verifizieren. Alle Versuche führten zur bekannten monoklinen F-zentrierten und zu einer neuen monoklin C-zentrierten Zelle. Da die beiden nicht erlaubten Raumgittertypen mit der hexagonalen und rhomboedrischen Aufstellung korrespondierten, wurden die Filmreflexe umindiziert und ihre Intensitätswerte sowie die

Intensitätssymmetrie mit der Diffraktometermessung verglichen. Die Filmsätze waren vollständig transformierbar. In den Tabellen 3.8 und 3.9, sowie in den Abbildungen 3.5 und 3.6 wird der Zusammenhang zwischen den betreffenden Raumgittern dargestellt.

Die Bestimmung der Raumgruppe erfolgte über den Datensatz der Diffraktometermessung. Sie führte zu den Raumgruppen $R\bar{3}m$ und $R3m$, wobei die anschließende Strukturbestimmung die zentrosymmetrische Raumgruppe festlegte. Die Zellparameter wurden aus 25 Reflexen einer Guinier-Aufnahme mit $Pb(NO_3)_2$ als externen Standard durch least-squares-Verfeinerung gewonnen (Lit.2). Tabelle 3.10 stellt den beobachteten Guinier-Daten die aus der Strukturbestimmung theoretisch gewonnenen Reflexparameter gegenüber (Lit.3). Die experimentelle Dichte wurde mittels Schwebemethode in einer Mischung aus Trichlormethan ($D = 1.4832^{20} \text{ gcm}^{-3}$) und Tribrommethan ($D = 2.8899^{20} \text{ gcm}^{-3}$) bestimmt.

Erstellung des Datensatzes

Die Diffraktometermessung wurde mit einem Einkristall ($0.15 \times 0.15 \times 0.20 \text{ mm}^3$) unter Verwendung von $AgK(\alpha)^-$ -Strahlung (Wellenlänge: $0.5583 \text{ \AA}$) durchgeführt. Der lineare Absorptionskoeffizient betrug 6.81 cm^{-1} ; auf eine Absorptionskorrektur konnte daher verzichtet werden. Die Elementarzelle wurde über 24 Reflexe im Winkelbereich $2\theta \approx 20^\circ$ über Anpassung der kleinsten Fehlerquadrate kalibriert und hexagonal aufgestellt. Die Messung erfolgte im omega-Scanmodus im Bereich

$(0.90 + 0.20 \tan \theta)^\circ$. Insgesamt wurden 5213 Reflexe mit einer Geschwindigkeit von $0.15^\circ/\text{sec}$ im Winkelbereich $3^\circ \leq \theta \leq 22^\circ$ gemessen. Die maximale scan-Zahl betrug drei. Die Stabilität des Kristalls wurde durch periodische Messung von Standardreflexen ($\bar{6}30$; 330 ; $\bar{6}30$) kontrolliert; die beobachtete Intensitätsänderung betrug maximal 2%. Eine Lorentz- und Polarisationskorrektur wurde vorgenommen. Die Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe lieferte 1163 unabhängige Reflexe mit einem inneren R-Wert $R_i = 0.038$ ($R_i = (\sum (N_{eq} * \sum (\bar{F}_{eq} - F_{eq})^2) / (\sum (N - 1) \sum (F)^2))^{1/2}$ (Lit.4).

Modellfindung und Strukturverfeinerung

Die Strukturbestimmung wurde unabhängig in den Raumgruppen $\bar{R}3m$ und $R3m$ durchgeführt. Die Modellfindung erfolgte über Direkte Methoden (Lit.6) und über Patterson-Synthesen (Lit.7). Es wurden die Vorzeichen von 250 E-Werten bestimmt und 4 Fourier-Synthesen gerechnet. Die Direkte Methode lieferte die Positionen der Rh-Atome (Lagesymmetrie $3m$) und der S-Atome (Lagesymmetrie m). Die gefundenen Lagesymmetrien der Schweratome legten in Übereinstimmung mit schwingungsspektrometrischen Befunden die fac-Form des Komplex-Anions fest. Aus der dreidimensionalen Patterson-Darstellung konnten zusätzlich die Positionen der Natrium-Ionen und zweier Sulfitsauerstoff-Atome gewonnen werden. Die benötigten Atomformfaktoren und Korrekturfaktoren für Dispersion wurden den International Tables (Lit.8) entnommen.

Tabelle 3.7

Kristallographische Daten für fac - $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Molmasse	$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	571.30
Raumgruppe	'average'	$R \bar{3} 2/m - D \frac{5}{3} d$
	'splitted'	$R 3 - C \frac{4}{3}$
Gitterkonstanten	$a / \text{\AA}$	10.198(5)
	$c / \text{\AA}$	32.08(2)
Zellvolumen	$V / \text{\AA}^3$	2889(14)
Zahl der Formeleinheiten	Z	6
Dichten	$D_{\text{rö}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.98
	$D_{\text{exp}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.06

Tabelle 3.8

Kristallmetrik der unterschiedlichen Aufstellungen

Hexagonale Aufstellung (hR) :

$$a = 10.18 \text{ \AA}; \quad c = 32.02 \text{ \AA}; \quad \gamma = 120^\circ; \quad V = 2874 \text{ \AA}^3$$

Monoklin - flächenzentrierte Aufstellung (mF) :

$$a = 17.65 \text{ \AA}; \quad b = 10.21 \text{ \AA}; \quad c = 22.09 \text{ \AA}; \quad \beta = 105.13^\circ; \quad V = 3843 \text{ \AA}^3$$

Monoklin - innenzentrierte Aufstellung (mI) :

$$a = 12.21 \text{ \AA}; \quad b = 10.21 \text{ \AA}; \quad c = 15.84 \text{ \AA}; \quad \beta = 103.19^\circ; \quad V = 1922 \text{ \AA}^3$$

Rhomboedrische Aufstellung (rP) :

$$a = 12.20 \text{ \AA}; \quad \alpha = 49.39^\circ; \quad V = 962 \text{ \AA}^3$$

Tabelle 3.9

Transformationsmatrizen und ihre Determinanten (Det) für die Überführung der Elementarzelle in die hexagonale (hR), monoklin-flächenzentrierte (mF), monoklin-innenzentrierte (mI) und rhomboedrische Aufstellung (rP).

hR $\rightarrow$ rP

$$\begin{pmatrix} 2/3 & 1/3 & 1/3 \\ -1/3 & 1/3 & 1/3 \\ -1/3 & -2/3 & 1/3 \end{pmatrix}$$

Det : 1/3

hR $\rightarrow$ mI

$$\begin{pmatrix} 2/3 & 4/3 & 1/3 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1/3 & 2/3 & -1/3 \end{pmatrix}$$

Det : 2/3

hR $\rightarrow$ mF

$$\begin{pmatrix} -1 & -2 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1/3 & 2/3 & 2/3 \end{pmatrix}$$

Det : 4/3

mF $\rightarrow$ rP

$$\begin{pmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 0 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$

Det : 1/4

mF $\rightarrow$ mI

$$\begin{pmatrix} -1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1/2 & 0 & -1/2 \end{pmatrix}$$

Det : 1/2

mI $\rightarrow$ rP

$$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & -1/2 \\ 1/2 & -1/2 & -1/2 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Det : 1/2

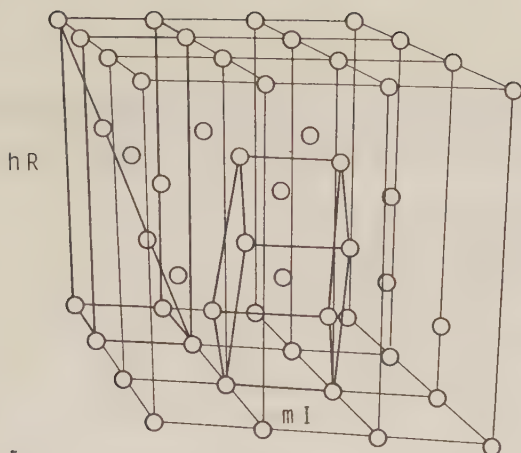


Abbildung 3.5

Raumgitter des $\text{fac-Na}_3[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Zentralprojektion mit hexagonalem (hR) und monoklin-innenzentriertem (mI) Parallelepipiped.

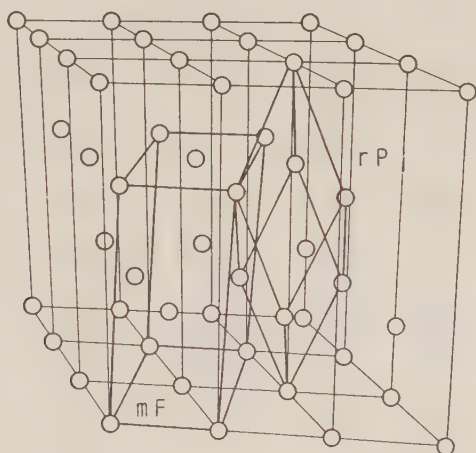


Abbildung 3.6

Raumgitter des $\text{fac-Na}_3[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Zentralprojektion mit rhomboedrischem (rP) und monoklin-flächenzentriertem (mF) Parallelepipiped.

Tabelle 3.10

Guinier-Daten von $\text{fac-Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und berechnete Reflexparameter in rhomboedrischer Aufstellung.

H K L	$\sin^2\theta_{\text{ber}}$ (10^{-5})	$\sin^2\theta_{\text{exp}}$ (10^{-5})	D_{ber}	D_{exp}	I_{ber}	I_{exp}
1 0 1	820	828	8.513	8.472	100	vst
1 0 4	1686	1695	5.937	5.921	29	m
0 1 5	2206	2212	5.191	5.183	22	m
1 1 0	2286		5.099		8	
1 1 3						
1 1-3	2805	2810	4.603	4.599	5	w
2 0 2	3279	3295	4.258	4.247	11	m
1 0 7	3593	3600	4.068	4.063	1	vw
0 2 4	3972	3989	3.868	3.860	8	w
1 1 6						
1 1-6	4365	4381	3.690	3.683	4	w
0 1 8	4458	4467	3.651	3.647	4	w
2 1 1						
1 2-1	5391	5380	3.320	3.324	2	vw
1 2 2						
2 1-2	5564	5559	3.268	3.270	1	vw
0 2 7	5877	5894	3.180	3.175	1	vw
1 1 9						
1 1-9	6963	6961	2.921	2.922	5	w
3 0 3						
0 3 3	7377	7395	2.838	2.835	13	m
2 1 7						
1 2-7	8163	8172	2.698	2.697	5	w
0 2 10	8822	8826	2.595	2.595	1	vw
3 0 6	8936	8950	2.579	2.577	5	vw
1 2 8						
2 1-8	9029	9039	2.566	2.564	12	w
2 2 3						
2 2-3	9663	9667	2.480	2.479	1	vw
1 3 1						
3 1-1	9963	9977	2.442	2.441	1	vw
1 1 12						
1 1-12	10601		2.368		3	
1 3 4						
3 1-4	10829	10837	2.343	2.342	9	vw

Die Verbindung enthält zwei röntgenographisch sehr ähnliche Moleküle, nämlich Ammoniak und Wasser, die sowohl als neutrale Moleküle, wie auch als Onium-Ionen im Kristallverband auftreten können. Um zu klären, ob die H_2O -Moleküle der Verbindung ausschließlich als Kristallwasser vorliegen, Ammin-Liganden im Komplex vollständig oder teilweise ersetzen oder als Oxonium-Ionen auftreten, mußte über die chemische Analyse hinaus zusätzliche Information gewonnen werden. XPS-Untersuchungen legten die Oxidationsstufe des Rhodiums fest und sprachen für eine Sorte von Rh-, S- und N-Atomen mit einer einheitlichen chemischen Umgebung. Nach Schwingungsspektren waren Rh-S-Rh-N-Bindungen zu erwarten. Die Anzahl der Wassermoleküle konnte indirekt über quantitative GC-Analysen bestimmt werden. Die chemische Vollanalyse wurde durch EDAX-Messungen am Rasterelektronenmikroskop ergänzt. Zusammenfassend konnte festgestellt werden, daß NH_3 -Moleküle nur als Liganden und H_2O -Moleküle nur als Kristallwasser vorhanden sind. Als Gegenionen existieren nur Na^+ -Ionen.

Die Positionen der weiteren Atome wurden durch mehrstufige Abfolge von isotroper Verfeinerung und Differenzen-Fourier-Synthese ermittelt. Eine Verfeinerung mit sämtlichen Rh-, S-, Na- und N-Atomen, sowie mit einem Drittel aller O-Atome führte sowohl in der azentrischen, wie auch in der zentrosymmetrischen Raumgruppe zu einem R-Wert von 0.16. Sämtliche Orts- und thermischen Parameter beider Berechnungen waren innerhalb ihrer Signifikanz identisch. Daß die Berechnungen in der azentrischen Raumgruppe, trotz verdoppelten Datensatzes, die

gleichen Strukturparameter wie in der zentrosymmetrischen Aufstellung lieferten, wurde als hinreichendes Indiz für eine zentrosymmetrische Struktur angesehen. Die Strukturbestimmung wurde in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ fortgesetzt. Die Geometrie der Sulfitgruppe konnte erst nach Aufheben der Lagesymmetrie m für die S-Position und ein damit verbundenes Splitten der S-, O1-, O2- und O3-Positionen korrekt wiedergegeben werden. Das Vorhandensein der Spiegelebene war durch die Intensitätssymmetrie der Reflexe eindeutig festgelegt. Zur Kontrolle wurde die Struktur in der Raumgruppe $R\bar{3}$ bestimmt. Die dabei erhaltenen Atomparameter entsprachen den speziellen Lagen der Raumgruppe $R\bar{3}m$.

Eine abschließende Differenzen-Fourier-Synthese ließ für die Positionen des Na3-Ions eine gesplittete Atomlage (Lagesymmetrie 2) erkennen. Die restlichen Elektronendichten waren den nicht bestimmten H-Atomen zuzurechnen. Die Elektronenverteilung um die Stickstoff-Lage ließ ein Splitten dieser Position nicht als nötig erscheinen; trotzdem wurde aus strukturellen Gründen ein Splitten zugelassen. Eine anisotrope Verfeinerung der Parameter aller Atome konvergierte mit Wichtung bei $R_w = \sum w^{1/2} ||F_o| - |F_c|| / \sum w^{1/2} |F_o| = 0.0613$; $w = 0.4738 / (\sigma^2(F_o) + 1.0 * 10^{-5} (F_o)^2)$. Der konventionelle R-Wert betrug 0.0707. Die maximale Standardabweichung der Ortsparameter betrug nach dem letztem Verfeinerungszyklus 0.4 pm für die Schwefel-, 0.8 pm für die Sauerstoff- und 2.5 pm für die Stickstoff-Position.

Strukturbeschreibung

Die asymmetrische Einheit enthält ein Komplex-Anion der Lagesymmetrie $3m$ und jeweils auf speziellen Lagen drei Kationen und zwei Wassermoleküle. Das Anion und die Natrium-Position $Na3$ besitzen eine statistische Atomlagenfehlordnung und können durch Mikro-Verzwilligung des Kristalls erklärt werden. Die zur Hälfte besetzten Atomlagen der S-, 01-, 02-, 03- und N-Atome (Lagesymmetrie 1) sind über eine Zwillingssebene miteinander verbunden und täuschen eine höhere Raumgruppensymmetrie vor. Bei Berücksichtigung der kürzest möglichen Atomabständen zu den gesplitteten Positionen 01 und $Na3$ geht die Zentrosymmetrie verloren. Die beobachtete Raumgruppensymmetrie $R\bar{3}m$ wird durch die Zwillingsselemente m und $\bar{1}$ verfälscht. Nach Abzug der Zwillingsymmetrie kann die zellengleiche Untergruppe $R3$ als Raumgruppe angesehen werden.

$$\text{Symmetrieabbau: } \bar{R}3m \xrightarrow{z(2)} R3m \xrightarrow{z(2)} R3$$

Der Kristallhabitus (vergl. Photo 7.1) läßt keine Verzwilligung erkennen. Die optische Indikatrix der Zwillingsdomänen kann als identisch angesehen werden, da unter dem Polarisationsmikroskop die Kristalle in allen Richtungen eine vollständige Auslöschung zeigten. Die beobachteten Beugungsreflexe waren nicht aufgespalten. Was auf eine gleiche Orientierung von Punktgitter und Zwillingsdomänen hinweist. Die Zwillingsselemente sind nicht in der Laueklasse, jedoch in der Punktsymmetrie des Gitters enthalten und täuschten bei der röntgeno-

graphischen Charakterisierung der Substanz die Lauesymmetrie $2/m$ vor. Die hier auftretende symmetrische Fehlordnung des Kristallmaterials wird in der Literatur als meroedrische Verzwillingung beschrieben (Lit.18). Die in der Raumgruppe $\overline{R}3m$ vollzogene Verfeinerung führte zu einer "average"-Struktur, die sich entsprechend den Volumenanteilen der Zwillingsdomänen durch zwei Teilstrukturen der Raumgruppe $R3$ darstellen läßt.

Der Übergang zur azentrischen Raumgruppe, mit Verdopplung des Parametersatzes, erzeugt für jede Teilstruktur (I und II) zwei unabhängige Anionen. Anion 1 ($Rh\ 1, N1, S1, O1, O2, O3$) und Anion 2 ($Rh\ 2, N2, S2, O4, O5, O6$) sind in der ursprünglichen Raumgruppe $\overline{R}3m$ durch ein Inversionszentrum miteinander verknüpft. Teilstruktur I besitzt Anion 1 und Anion 2, während in Teilstruktur II Anion 1 und Anion 2 enthalten sind. Die Moleküle der jeweiligen Teilstrukturen sind optische Antipoden.

Tabelle 3.11 gibt ein Korrelationsdiagramm des verwendeten Atomkoordinatencodes für die einzelnen Teilstrukturen wieder. Hieraus können die ursprünglichen Atomlagen mit Berücksichtigung der Zwillingsэлеmente abgelesen werden. Die Ortsparameter und Temperaturfaktoren der Gesamtstruktur werden in Tabelle 3.12; die der Teilstrukturen in Tabelle 3.13 und 3.14 angeführt.

Abbildung 3.7 zeigt das Anion einer Teilstruktur senkrecht zur $[0001]$ -Richtung. In Abbildung 3.8 sind die gesplitteten Atomlagen des Anions parallel zur $[0001]$ -Richtung gemäß der Raumgruppe $\overline{R}3m$ zu erkennen. Abbildung 3.9 stellt die ab -Ebene mit ihrer nächsten Koordination für 4 Elementarzellen

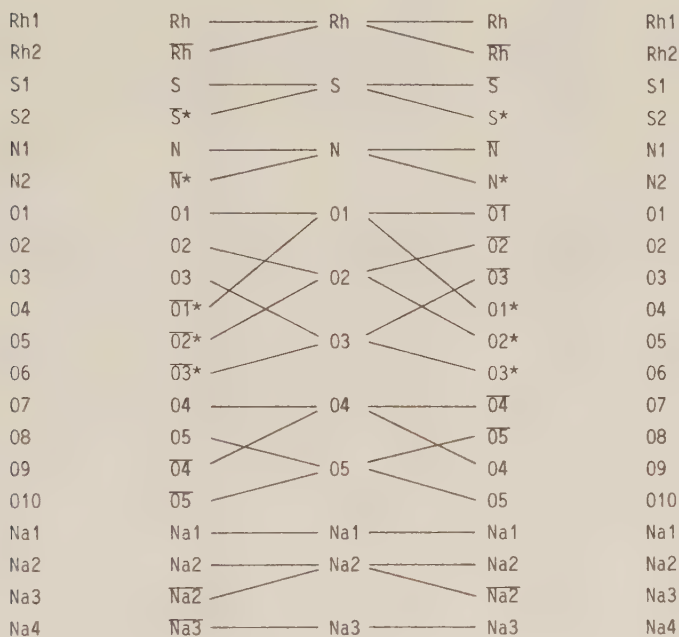
Tabelle 3.11

Korrelationsdiagramm des verwendeten Atomkoordinatencodes.

Teilstr. I (R3)

Gesamtstruktur ($R\bar{3}m$)

Teilstr. II (R3)



Verwendeter Symmetriecode: Inversion = —

Spiegelung = *

Gesplittete Atomlagen: S, N, O1, O2, O3, Na3

Tabelle 3.12

Ortskoordinaten ($\times 10^4$), anisotrope Temperaturfaktoren und deren Äquivalentwerte ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) von $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in der Aufstellung R 3 m.

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	
	U_{12}	U_{13}	U_{23}	
Rh	0000(0)	0000(0)	1281(0)	155(3)
	0177(3)	0177(3)	0110(4)	
	0089(1)	0000(0)	0000(0)	
S	2180(2)	0860(3)	0901(1)	219(10)
	0178(8)	0295(22)	0160(9)	
	0099(8)	-0002(6)	-0025(8)	
O 1	2050(6)	0847(19)	0462(2)	308(25)
	0235(22)	0499(61)	0152(22)	
	0160(30)	0004(18)	-0039(32)	
O 2	3385(7)	1144(8)	1107(2)	347(23)
	0263(28)	0605(38)	0243(30)	
	0215(27)	-0050(25)	0071(27)	
O 3	0298(9)	2944(7)	0919(2)	379(25)
	0537(38)	0230(29)	0421(36)	
	0182(28)	0001(32)	0050(27)	
O 4	1141(4)	-1141(4)	2778(2)	724(19)
	0647(27)	0647(27)	0540(33)	
	0337(30)	-0251(39)	-0337(30)	
O 5	1146(6)	-1146(6)	6435(4)	1711(34)
	1228(41)	1228(41)	2133(59)	
	0545(37)	0759(55)	-0545(37)	
N	1084(25)	9130(25)	1673(2)	373(33)
	0535(54)	0493(53)	0246(29)	
	0395(37)	0070(43)	0155(43)	
Na 1	0000(0)	0000(0)	0000(0)	189(17)
	0238(17)	0238(17)	0092(25)	
	0119(9)	0000(0)	0000(0)	

Fortsetzung Tabelle 3.12

Atom	X	Y	Z	U _{eq}
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	
	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃	
Na 2	0000(0)	0000(0)	3177(2)	490(20)
	0466(19)	0466(19)	0538(32)	
	0233(10)	0000(0)	0000(0)	
Na 3	3447(12)	0000(0)	0000(0)	902(38)
	0800(47)	0861(46)	0745(42)	
	-0149(21)	0430(23)	-0299(43)	

Tabelle 3.13

Ortskoordinaten ($\cdot 10^4$) und Äquivalentwerte der anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^4$) von $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Teilstruktur I (Raumgruppe: R3).

Atom	X	Y	Z	U _{eq}
Rh 1	0000(0)	0000(0)	1281(0)	155(3)
Rh 2	0000(0)	0000(0)	8719(0)	155(3)
S 1	2180(2)	0860(3)	0901(1)	219(10)
S 2	0860(2)	2180(3)	9099(1)	219(10)
N 1	8046(25)	9130(25)	1673(2)	373(33)
N 2	9130(25)	8046(25)	8327(2)	373(33)
O 1	2050(6)	1203(19)	0462(2)	308(25)
O 2	3385(7)	2241(8)	1107(2)	347(23)
O 3	2647(9)	9702(7)	0919(2)	379(25)
O 4	0847(6)	8797(19)	9538(2)	308(25)
O 5	1144(7)	7760(8)	8893(2)	347(23)
O 6	7353(9)	7056(7)	9081(2)	379(25)
O 7	1141(4)	8859(4)	2778(2)	724(19)
O 8	8854(6)	1146(6)	3565(4)	1711(34)

Fortsetzung Tabelle 3.13

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
O 9	8859(4)	1141(4)	7222(2)	724(19)
O 10	1146(6)	8854(6)	6435(4)	1711(34)
Na 1	0000(0)	0000(0)	0000(0)	189(17)
Na 2	0000(0)	0000(0)	3177(2)	490(20)
Na 3	0000(0)	0000(0)	6823(2)	490(20)
Na 4	6553(12)	0000(0)	0000(0)	902(38)

Tabelle 3.14

Ortskoordinaten ($\times 10^4$) und Äquivalentwerte der anisotropen Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) von $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Teilstruktur II (Raumgruppe: R3).

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
Rh 1	0000(0)	0000(0)	1281(0)	155(3)
Rh 2	0000(0)	0000(0)	8719(0)	155(3)
S 1	9140(2)	7820(3)	0901(1)	219(10)
S 2	7820(2)	9140(3)	9099(1)	219(10)
N 1	0870(25)	1954(25)	1673(2)	373(33)
N 2	1954(25)	0870(25)	8327(2)	373(33)
O 1	9153(6)	1203(19)	0462(2)	308(25)
O 2	8856(7)	2241(8)	1107(2)	347(23)
O 3	2647(9)	2944(7)	0919(2)	379(25)
O 4	7950(6)	8797(19)	9539(2)	308(25)
O 5	6616(7)	7759(8)	8893(2)	347(23)
O 6	7353(9)	0298(7)	9081(2)	379(25)
O 7	1141(4)	8859(4)	2778(2)	724(19)

Fortsetzung Tabelle 3.14

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
O 8	8854(6)	1146(6)	3565(4)	1711(34)
O 9	8859(4)	1141(4)	7222(2)	724(19)
O 10	1146(6)	8854(6)	6435(4)	1711(34)
Na 1	0000(0)	0000(0)	0000(0)	189(17)
Na 2	0000(0)	0000(0)	3177(2)	490(20)
Na 3	0000(0)	0000(0)	6823(2)	490(20)
Na 4	3477(12)	0000(0)	0000(0)	902(38)

Tabelle 3.15

Abstände in Angström und Winkel in Grad (mit Standardabweichungen)

im $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Koordination des Anions:

Rh1-S1	2.291(3)	S1-Rh1-N1	86.42(50)
Rh1-N1	2.139(2)	S1-Rh1-N1	90.36(51)
S1-01	1.472(6)	S1-Rh1-N1	175.21(51)
S1-02	1.483(7)	Rh1-S1-01	114.49(22)
S1-03	1.479(6)	Rh1-S1-02	108.13(21)
		Rh1-S1-03	108.12(29)
		01-S1-02	109.31(68)
S1-Rh1-S1	94.31(8)	01-S1-03	109.36(54)
N1-Rh1-N1	88.84(62)	02-S1-03	107.18(31)

Koordination des Na 1:

Na1-01	2.347(13)
Na1-04	2.347(13)
01-Na1-01	84.36(38)
04-Na1-04	84.36(38)
01-Na1-04	90.04(38)
01-Na1-04	171.12(49)

Koordination des Na 2:

Na2-07	2.387(5)
Na2-08	2.376(9)
07-Na2-07	93.96(22)
08-Na2-08	95.07(34)
07-Na2-08	85.48(24)
07-Na2-08	179.18(40)

Koordination des Na 4:

Na4-01	2.490(11)	01-Na4-09	86.45(19)
Na4-04	2.490(11)	04-Na4-07	86.45(19)
Na4-07	2.558(9)	04-Na4-08	82.70(49)
Na4-09	2.558(9)	04-Na4-09	170.05(43)
Na4-08	2.077(7)	04-Na4-010	90.32(50)
Na4-010	2.077(7)	07-Na4-08	87.82(34)
		07-Na4-09	103.49(43)
01-Na4-04	83.61(42)	07-Na4-010	97.98(36)
01-Na4-07	170.05(43)	08-Na4-09	97.98(36)
01-Na4-08	90.32(50)	08-Na4-010	170.65(66)
01-Na4-010	82.70(49)	09-Na4-010	87.82(49)

Fortsetzung Tabelle 3.15

Ausgewählte intermolekulare Abstände:

N1..05jj $\bar{c}$	2.774(17)	02..09jj $\bar{a}+\bar{c}$	2.848(8)
N1..02ib+c	2.865(17)	03..08j $\bar{c}$	2.810(13)
N1..03iib	2.885(15)	03..09ijja+ $\bar{b}+\bar{c}$	2.799(7)
N1..N1iia+2b	2.995(18)	05..07iija+b	2.848(8)
N1..N1i2a+b	2.995(18)	06..07j $\bar{b}$	2.799(7)
N2..02ija	2.774(17)	06..010ijjab	2.810(13)
N2..05a	2.865(17)		
N2..06	2.885(15)		
N2..N2i2a+b	2.995(18)		
N2..N2iia+2b	2.995(18)		

Symmetrie- und Translationscode:

i -y, x-y, z

ii -x+y, -x, z

j +(1/3, 2/3, 2/3)

jj +(2/3, 1/3, 1/3)

a bzw. $\bar{a}$ Translation in positiver bzw. negativer a-Richtung

dar. In dieser Darstellung sind beide Teilstrukturen integriert und durch unterschiedliche Strichstärken von einander abgehoben. Schraffierte Symbole stellen Atome dar, die beiden Teilstrukturen gemeinsam sind. Die Na1-Position (Atomlage: 0, 0, 0) wurde zusätzlich markiert. Die Projektion der Struktur längs $[0100]$ zeigt Abbildung 3.10. Man erkennt den schichtenartigen Aufbau in $[0001]$ -Richtung. In Tabelle 3.15 wurden die wichtigsten intra- und intermolakularen Atomabstände und Winkel einer Teilstruktur wiedergegeben.

Das Rh-Atom besitzt eine minimal gestörte Oktaederumgebung. Drei Sulfit- und drei Ammin-Liganden sind facial um das Zentralatom koordiniert. Die kristallographisch äquivalenten Sulfitgruppen sind, wie schwingungsspektrometrische Befunde es erwarten ließen, über S-Atome gebunden. Gemittelte Bindungsabständen von vergleichbaren Kobalt- und Rhodiumverbindungen werden in Tabelle 3.16 angeführt. Der durchschnittliche Rh-N-Bindungsabstand für NH_3 cis-ständig zu Sulfit kann auf $2.07 \text{ \AA}$ festgesetzt werden. In $\text{fac-Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde eine Rh-N-Bindungslänge von $2.14 \text{ \AA}$ ermittelt. Hieraus kann klar ein struktureller trans-Einfluß (STE) der Sulfitgruppe von 7 pm abgelesen werden. Der vergleichbare STE für Kobaltkomplexe beträgt 8 pm (Co-N_{cis} : $1.97 \text{ \AA}$; $\text{Co-N}_{\text{trans}}$: $2.05 \text{ \AA}$; Lit.19). Der mittlere Bindungswinkel der Sulfitgruppe (109.43°) kommt dem Tetraederwinkel sehr nahe. Die S-O-Bindungsabstände (1.472 bis $1.483 \text{ \AA}$) lassen sich um oberen Bereich S-gebundener Sulfitgruppen einreihen, der sich von 1.46 bis $1.48 \text{ \AA}$ erstreckt (Lit.10).

Jede Teilstruktur enthält 4 unabhängige Natrium-Ionen, die in einer dünnen Schicht um die (0001) -Ebene liegen (maximale Abweichung: $0.5 \text{ \AA}$; Ionenradius Na^+ : $0.95 \text{ \AA}$). Natrium1 (in Abbildung 3.9 gefüllt) in 0, 0, 0 hat besondere Bedeutung für die Struktur. Es fixiert zwei Anionen über starke elektrostatische Wechselwirkungen an die Schicht um (0001). Die Abstände zu den oktaedrisch angeordneten Sulfit-Sauerstoffatome 01 und 04 betragen $2.347 \text{ \AA}$. Die Atome 01 und 04 gehören gleichzeitig zur Koordinationssphäre von Na_4 , welches in den Teilstrukturen I und II kristallographisch unterschiedliche, aber strukturechemisch äquivalente Positionen einnimmt. Diese beiden Na-Positionen sind in Abbildung 3.9 durch unterschiedliche Strichstärken zu erkennen. Der Abstand der Sulfit-Sauerstoffatome 01 und 04 zu Na_4 beträgt $2.490 \text{ \AA}$. Die verbleibenden oktaedrischen Koordinationsstellen von Na_4 werden durch die Atome 07, 08, 09 und 010 (Wassermoleküle) besetzt. Die H_2O -Moleküle und die Kationen Na_2 und Na_3 behalten in beiden Teilstrukturen ihre ursprünglichen Positionen (in Abbildung 3.9 schraffiert). 07 und 08 sind oktaedrisch um Na_2 , bzw. 09 und 010 oktaedrisch um Na_3 koordiniert. Die hohen thermischen Parameter der Atome 08 und 010 (entsprechen in der "average"-Struktur 05) zeigen, daß diese Positionen nicht exakt bestimmt sind. Die "average"-Struktur läßt erkennen, wie stark die Sauerstoff-Position 05 vom Besetzungsgrad der möglichen Positionen für Na_3 beeinflusst wird. Dies sollte in den Zwillingsdomänen zu unterschiedlichen Atomlagen für die Atome 08 und 010 führen; auf ein Splitten dieser Positionen wurde verzichtet.

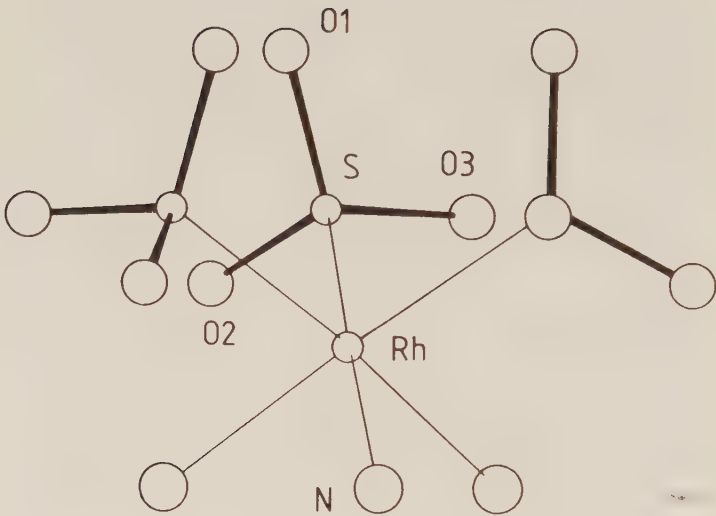


Abbildung 3.7

Das $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3)^{3-}$ - Anion



Abbildung 3.8

Gesplittete Atomlagen des $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3)^{3-}$ - Anions parallel $[0001]$
gemäß der Raumgruppe $R\bar{3}m$.

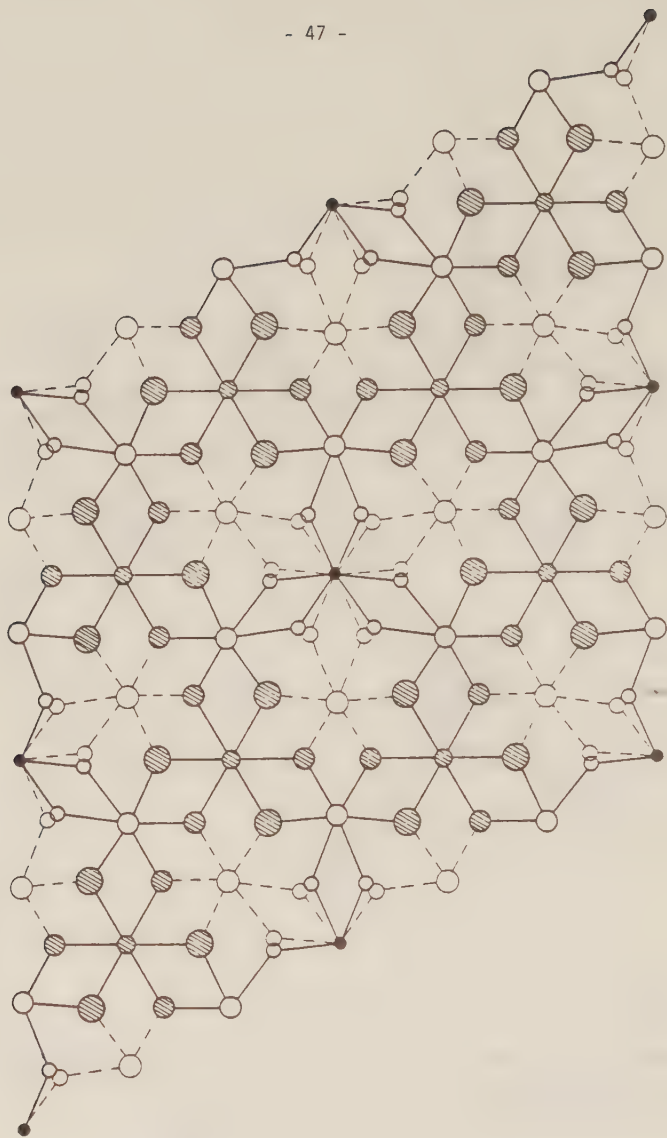


Abbildung 3.9

2 Translationsperioden der $\{0001\}$ - Ebene. Die einzelnen Teilstrukturen sind durch unterschiedliche Strichstärken gekennzeichnet. Schraffierte Positionen sind beiden Teilstrukturen gemeinsam. Die Na - Position $\{000\}$ ist voll ausgezogen.

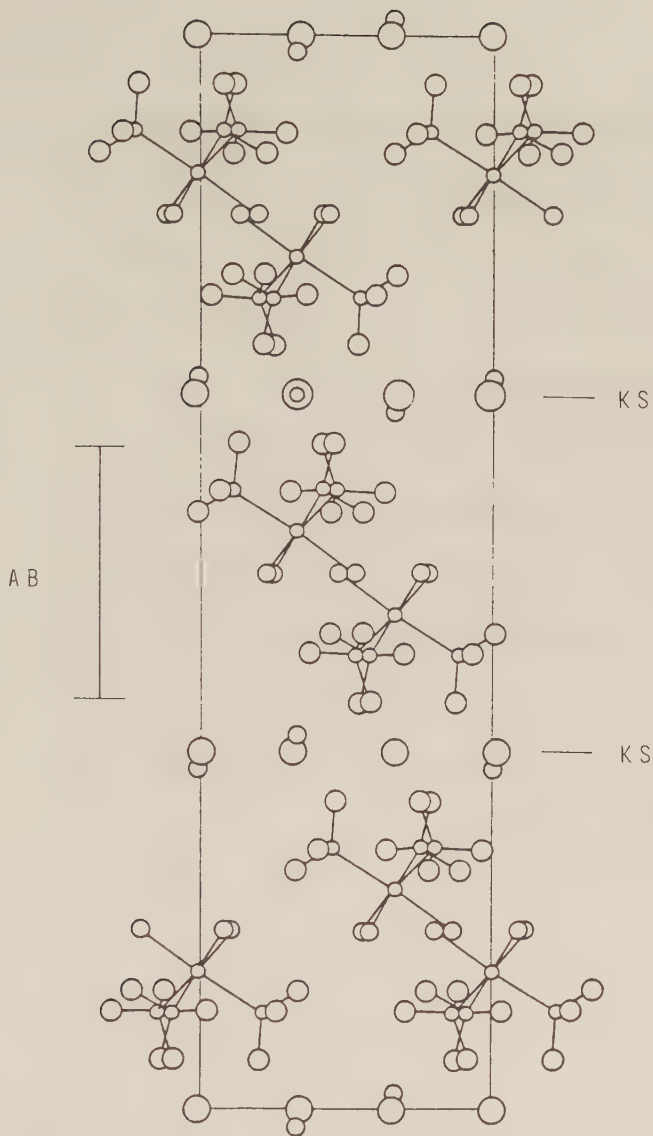


Abbildung 3.10

Projektion der Struktur von $\text{fac-Na}_3[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ längs $[100]$ mit Unterteilung in Anionen-Blöcke (AB) und Kationen-Schichten (KS).

Der schichtenartige Aufbau der Struktur ist in Abbildung 3.10 zu erkennen. Diese Darstellung berücksichtigt nicht die Lage der H_2O -Moleküle. In Richtung $[0001]$ wechseln Kationenschichten mit Anionenblöcken ab. Die Kationenschichten bilden mit benachbarten Anionenschichten jeweils formal neutrale Baugruppen, die über starke elektrostatische Anziehungskräfte zusammengehalten werden. Diese Baugruppen berühren sich in $z = 1/6, 3/6$ und $5/6$. Die Kontaktschicht zwischen ihnen ist zugleich der geometrische Ort aller Stickstoffatome (Abweichung: ± 2 pm). Untereinander sind die Baugruppen durch ein kooperatives System von H-Brücken verknüpft. Hervorgehoben seien die dominierenden Kontakte zwischen N-Atomen und Sulfit-sauerstoffatomen benachbarter Anionen im Bereich von 2.77 bis 2.89 Å. Für eine weitere Stabilität sorgen H-Brückensysteme, die über H_2O -Moleküle die Anionen verknüpft halten. Die wichtigsten sekundären Kontakte zwischen den Baugruppen sind in Tabelle 3.15 enthalten.

Tabelle 3.16

Gemittelte Bindungsabstände in Angström und Bindungswinkel in Grad vergleichbarer Verbindungen.

Verbindung	M-S Abstand	S-O Abstand	O-S-O Winkel	M-S-O Winkel	M-N (cis)	M-N (trans)	Literatur
fac - $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3)^{3-}$	2.291	1.478	108.6	110.2		2.139	*)
trans - $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^{-}$	2.323	1.487	108.5	110.4	207.3		*)
cis - $(\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4)^{-}$					208		(Lit.24)
$(\text{Rh}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$					207		(Lit.23)
$(\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{Cl}))^{2+}$					207.8		(Lit.22)
$(\text{Co}(\text{SO}_3)(\text{NH}_3)_5)^{+}$	2.218	1.483	109.9	109.1	1.966	2.055	(Lit.19)
cis - $(\text{Co}(\text{SO}_3)_2(\text{NH}_3)_4)^{-}$	2.223	1.484	108.9	110.1	1.970	2.023	(Lit.21)
fac - $(\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3)$					1.986		(Lit.20)

*) diese Arbeit

Strukturbestimmung von $K_3(Pt((SO_3)_2H)Br_2) \cdot H_2O$ und
 $(C(HgCl)_4) \cdot DMSO$

Kristalldaten und Meßtechnik

Einkristalle beider Verbindungen wurden in Zaponlack präpariert. Für $K_3(Pt((SO_3)_2H)Br_2) \cdot H_2O$ konnten Kugeln geschliffen werden, wahren dies der Kristallhabitus von $(C(HgCl)_4) \cdot DMSO$ (Stäbchen parallel $[010]$) nicht zuließ. Die Zellparameter wurden aus Guinieraufnahmen mit anschließender least-squares-Verfeinerung der Reflexparameter ermittelt. Die Lauesymmetrie und Raumgruppe der Verbindungen konnten aus kompletten Filmsätzen von Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen bestimmt werden. Die Datensammlung erfolgte an einem Philips Vierkreisdiffraktometer PW 1100 (Graphitmonochromator; $Ag K_{(\alpha)}$ -Strahlung) im omega-Scanmodus. Die Scanbreite wurde der jeweiligen Reflexform angepaßt. Es erfolgte eine interne Korrektur der Intensitäten. Die für die einzelnen Verbindungen zutreffenden Parameter sind in Tabelle 3.17 enthalten. Allgemeine Literaturhinweise, wie verwendete Programmsysteme, Korrekturfaktoren oder Definitionen wurden ausführlich in der vorhergegangenen Abschnitten angeführt und bleiben weiterhin unerwähnt.

Tabelle 3.17

Kristalldaten und Meßtechnik der beiden Verbindungen.

Verbindung		$K_3(Pt((SO_3)_2H)Br_2) \cdot H_2O$	$C(HgCl)_4 \cdot (CH_3)_2SO$
Molmasse	$M/g \cdot mol^{-1}$	651.35	1034.32
Raumgruppe		$P2_1/c - C_{2h}^5$	$P2_1/c - C_{2h}^5$
Gitterkonstanten	$a/\text{\AA}$	8.764(4)	18.54(1)
	$b/\text{\AA}$	6.934(2)	7.273(5)
	$c/\text{\AA}$	21.544(9)	10.491(6)
	$\beta/^\circ$	99.32(4)	94.82(3)
Zellvolumen	$V/\text{\AA}^3$	1292.0(1.7)	1409.4(5)
Zahl der Formel-			
einheiten	Z	4	4
Dichten	$D_{r\ddot{o}}/gcm^{-3}$	3.35	4.87
	D_{exp}/gcm^{-3}	3.47	4.51
Kristallgröße	mm^3	$(0.13)^{3*4/3\pi}$	$0.02*0.1*0.4$
$F(000)$		1179.71	1743.30
Linearer Absorptions-			
koeffizient	$(Ag - K\alpha)/mm^{-1}$	9.87	24.13
Meßbereich	$(^\circ)$	3 - 18	3 - 16
Meßgeschwindigkeit	$(^\circ) \cdot s^{-1}$	0.10	0.15
Scanbreite	$(^\circ)$	$(1.0 + 0.2 \tan \theta)$	$(1.0 + 0.2 \tan \theta)$
Gemessene Reflexe		4785	6556
Unabhängige Reflexe		1801	1393
Statistischer R-Wert		0.0349	0.0439
Absorptionskorrektur		Kugel	nein

Modellfindung und Strukturverfeinerung von $K_3(Pt((SO_3)_2H)Br_2) \cdot H_2O$

Die Positionen der Schweratome Platin und Brom wurden aus einer dreidimensionalen Patterson-Darstellung bestimmt. Anschließend Fourier- und Differenzen-Fourier-Synthesen legten die vorläufigen Positionen der Nicht-Wasserstoffatome fest. Die Lageparameter und anisotropen Temperaturfaktoren der ermittelten Atome wurden über mehrere blocked-diagonal-matrix-least-squares-Rechnungen verfeinert. Die Positionen der H-Atome konnten aus weiteren Differenzen-Fourier-Synthesen ermittelt werden. Auf Grundlage von Varianzanalysen wurden die Reflexe 302 und 008 in den letzten Rechenschritten nicht mehr berücksichtigt. Mit Anbringen einer Wichtungsfunktion ($w = 0.146 / ((s^2(F) + 0.00010 F^2))$) und Einführen einer Extinktionskorrektur ($F' = F (1 - 0.001 \chi^2 / \sin \theta)$; $\chi = 0.0010$) konvergierte der R-Wert bei $R = 0.0248$ ($R_w = 0.0288$). Eine abschließende Differenzen-Fourier-Synthese zeigte zwei Maxima von Restelektronendichten (0.72 und $0.57 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$) im Abstand von $0.79 \text{ \AA}$ zum Platinatom.

Strukturbeschreibung

Tabelle 3.18 enthält die entgültigen Orts- und Temperaturparameter. In Tabelle 3.19 sind die Atomabstände und Winkel des Anions, sowie die wichtigsten intermolekularen Bindungsabstände zusammengefaßt. Die Geometrie des Anions ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Abbildung 3.12 zeigt die Projektion der Struktur in Richtung $[010]$.

Die asymmetrische Einheit enthält ein Komplex-Anion, drei unabhängige Kationen und ein Wassermolekül. Es sind keine spezielle Lagen besetzt. Die Anionen sind in Schichten parallel (102) angeordnet. Die Kaliumionen bilden die Verbindungsglieder zwischen den Schichten, und sind für den Zusammenhalt innerhalb der Schicht verantwortlich. Das Platinatom hält cis-ständig zwei Bromatome und zwei Sulfit-Liganden koordiniert. Die Abweichungen von der Planarität betragen maximal 5.2 pm (beste Ebene: $(2.843)x + (-5.081)y + (11.585)z = 5.524$).

Die mittlere Pt-S-Bindungslänge von $2.244 \text{ \AA}$ steht im Einklang mit dem vergleichbaren Wert von $2.247 \text{ \AA}$ im

$(\text{Pt}((\text{SO}_3)_2\text{H})\text{Cl}_2)^{3-}$ -Anion (Lit.25). Die langen Pt-Br-Bindungen (2.476 und $2.501 \text{ \AA}$) sind auf den strukturellen trans-Einfluß der Sulfitgruppe zurückzuführen. Für $(\text{PtBr}_4)^{2-}$ wurde eine Pt-Br-Bindungslänge von $2.445 \text{ \AA}$ ermittelt (Lit.26). Die Geometrien der Sulfitgruppen stimmen weitgehend mit denen des Chloro-Komplexes überein. Abweichungen der S1-O2- ($1.533 \text{ \AA}$) und S2-O5-Bindungslängen ($1.547 \text{ \AA}$) vom Mittelwert ($1.464 \text{ \AA}$) sind auf eine intramolekulare H-Brücke O2-H3-O5 zurückzuführen. Die extrem kurze H-Brücke ($2.380 \text{ \AA}$) schließt die beiden Sulfitgruppen zu einem Sechsring.

Die drei unabhängigen Kationen weisen unterschiedliche Koordinationssphären auf. K1 und K2 besitzen die Koordinationszahl (5+3), K2 die Koordinationszahl 6. In der inneren Koordinationssphäre von K1 (bis $2.83 \text{ \AA}$) sind 5 Sulfit-Sauerstoffe von 4 unterschiedlichen Anionen gebunden. Die äußere (bis $3.38 \text{ \AA}$) enthält zwei Br-Atome und ein S-Atom. Um das Kation K2

sind 2 Sulfitsauerstoffe, 2 Br-Atome und 2 H₂O-Moleküle koordiniert. Diese Koordination erzeugt Wechselwirkungen zu 4 Anionen. In der inneren Koordinationssphäre von K3 (bis 2.92 Å) sind 5 Sulfitsauerstoffe dreier Anionen gebunden. Die äußere (bis 3.69 Å) enthält 3 Br-Atome zweier Anionen. Die Koordinationssphären der Kationen werden durch Tabelle 3.19 und Abbildung 3.12 beschrieben.

Das Wassermolekül ist von zwei Kaliumionen umgeben und bildet über H2 eine mittlere H-Brücke zum Sulfitsauerstoff O4 (W-H2-O4^b: 2.809 Å). Die Orientierung der beiden Kaliumionen zum Wassermolekül läßt sich nicht nach FERRARIS & FRANCHINI (Lit.27) klassifizieren:

Ebene W-H1-H2:

$$(-0.215)x + (6.931)y + (-0.271)z = 2.245$$

Richtungscosinus W-K2 : (-.7162), (0.6482), (-.2586)

Richtungscosinus W-K2^b: (0.7291), (0.1326), (-.6714)

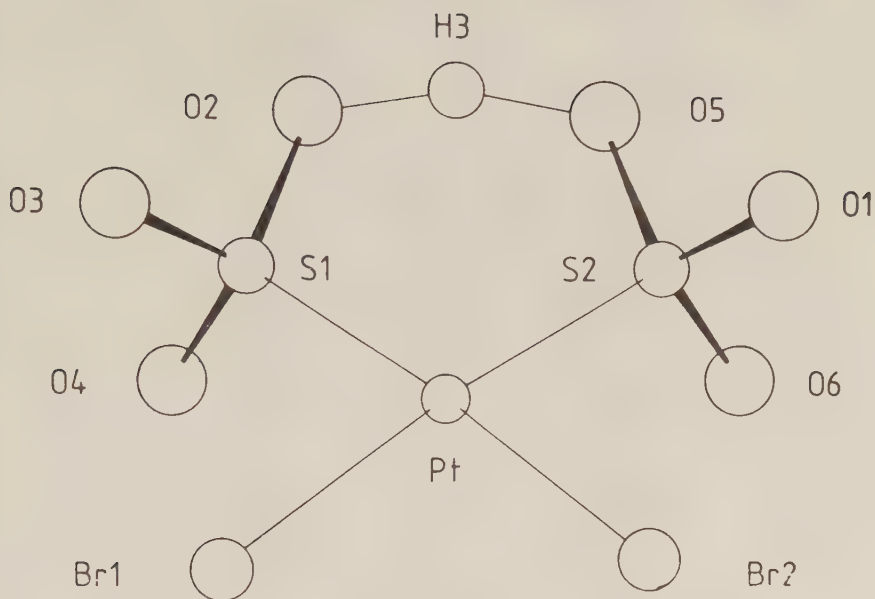


Abbildung 3.11

Das $\text{Pt}((\text{SO}_3)_2\text{H})\text{Br}_2^{3-}$ - Anion

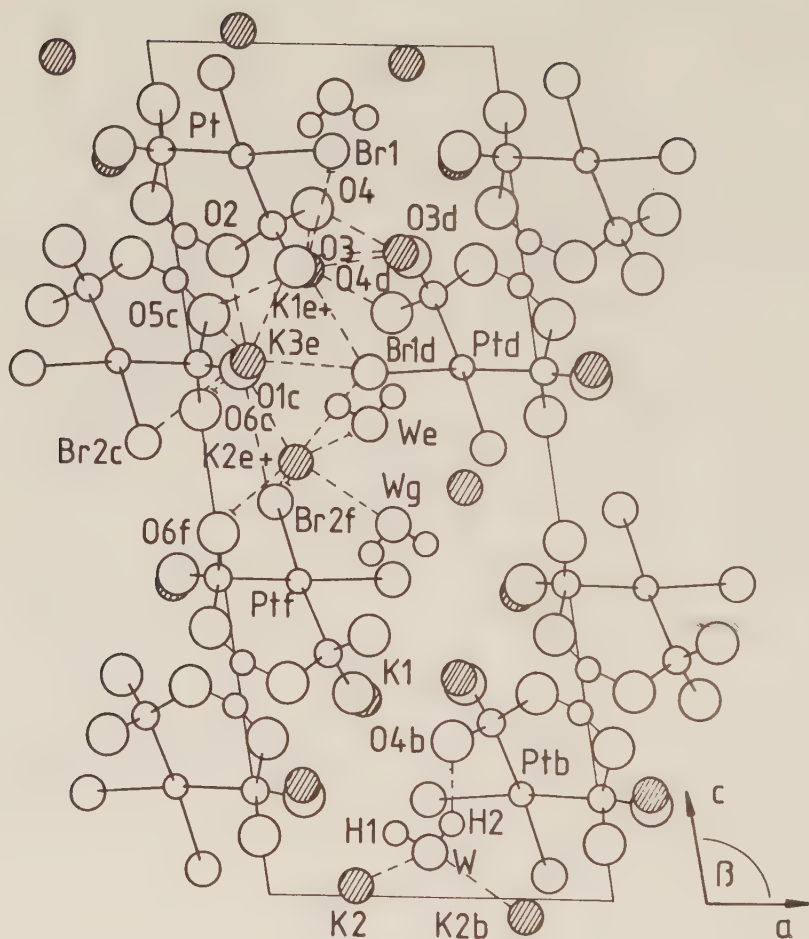


Abbildung 3.12

Projektion der Struktur von $K_3[Pt((SO_3)_2H)Br_2] \cdot H_2O$ längs $[010]$.

Die Kationen sind durch Schraffur hervorgehoben.

Tabelle 3.18

Ortskoordinaten ($\cdot 10^4$), anisotrope Temperaturfaktoren und deren Äquivalentwerte ($\text{\AA}^2 \cdot 10^4$) von $\text{K}_3(\text{Pt}((\text{SO}_3)_2\text{H})\text{Br}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	
	U_{23}	U_{13}	U_{12}	
Pt	2204.1(3)	2716.4(4)	8723.8(1)	163(2)
	0174(02)	0138(01)	0188(02)	
	0022(01)	0038(01)	0003(01)	
Br 1	4829.6(8)	1228.0(11)	8810.8(4)	312(4)
	0228(04)	0326(04)	0396(04)	
	0045(03)	0042(03)	0083(03)	
Br 2	1789.3(9)	0840.3(11)	9660.0(4)	347(4)
	0421(04)	0356(04)	0295(04)	
	0136(03)	0095(03)	-0021(03)	
S 1	2797(2)	4307(2)	7892(1)	215(8)
	0225(08)	0187(08)	0260(08)	
	0038(07)	0082(07)	0006(07)	
S 2	-0095(2)	4142(2)	8744(1)	206(8)
	0196(07)	0183(08)	0255(08)	
	-0002(07)	0046(07)	0019(06)	
O 1	-1345(6)	2773(7)	8787(3)	355(17)
	0266(15)	0262(16)	0607(17)	
	-0024(15)	0217(15)	-0087(14)	
O 2	1405(6)	5381(8)	7527(3)	451(17)
	0448(16)	0519(17)	0425(16)	
	0156(16)	0119(15)	0191(16)	
O 3	3316(6)	3046(7)	7425(3)	295(16)
	0362(16)	0235(15)	0329(15)	
	-0024(15)	0129(15)	-0028(14)	
O 4	4006(6)	5748(7)	8108(3)	339(16)
	0497(16)	0195(15)	0380(16)	
	0028(14)	0166(15)	-0140(15)	

Fortsetzung Tabelle 3.18

Atom	X	Y	Z	U _{eq}
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	
	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂	
O 5	-0618(5)	5345(7)	8142(2)	291(16)
	0249(15)	0340(16)	0291(15)	
	0115(14)	0022(14)	0078(14)	
O 6	0046(6)	5500(7)	9267(3)	342(16)
	0295(15)	0353(16)	0381(16)	
	-0165(15)	0007(15)	0025(15)	
H	0214(18)	4934(18)	7758(17)	499(19)
K 1	3517(2)	5961(2)	2386(1)	294(8)
	0265(07)	0239(07)	0388(08)	
	-0038(06)	0031(06)	0001(06)	
K 2	2600(2)	6018(3)	0136(1)	365(9)
	0379(08)	0419(09)	0310(08)	
	-0031(07)	0036(07)	-0002(07)	
K 3	1408(2)	1086(2)	1260(1)	386(9)
	0551(09)	0244(08)	0358(09)	
	-0036(07)	-0016(08)	0050(07)	
W	4905(8)	3416(9)	0622(3)	678(17)
	0906(17)	0466(16)	0606(17)	
	0078(16)	-0171(16)	0137(16)	
H 1	3965(18)	3394(18)	0807(17)	461(18)
H 2	5658(18)	3452(18)	0945(16)	462(18)

Tabelle 3.19

Abstände in Ångström und Winkel in Grad (mit Standardabweichungen)

im $K_3(Pt((SO_3)_2H)Br_2) \cdot H_2O$.

Koordination des Anions:

Pt-Br1	2.5010(8)	Br1-Pt-Br2	88.67(3)
Pt-Br2	2.4756(9)	Br1-Pt-S1	86.17(5)
Pt-S1	2.2362(18)	Br2-Pt-S2	87.99(5)
Pt-S2	2.2514(17)	S1-Pt-S2	97.17(7)
S1-O2	1.5327(56)	O3-S1-O4	109.6(3)
S1-O3	1.4595(56)	O3-S1-O2	104.4(3)
S1-O4	1.4756(51)	O4-S1-O2	107.7(3)
S2-O1	1.4634(55)	O3-S1-Pt	113.2(3)
S2-O5	1.5469(50)	O4-S1-Pt	109.2(2)
S2-O6	1.4570(55)	O2-S1-Pt	112.4(3)
		O1-S2-O6	110.0(3)
H-O2	1.2664(248)	O1-S2-O5	106.2(3)
H-O5	1.2217(309)	O6-S2-O5	106.0(3)
		O1-S2-Pt	113.5(2)
O2...H...O5	146.1(2.8)	O6-S2-Pt	109.5(2)
		O5-S2-Pt	111.4(2)

Koordination des Wassermoleküls:

W-H1	0.97(3)	H1-W-H2	104.6(2.3)
W-H2	0.88(3)		
W-K2	2.784(7)	K2-W-K2b	105.24(8)
W-K2b	2.958(8)		
W-O4b	2.809(8)	W-H2-O4b	138.6(2.3)
H2-O4b	2.09(3)		

Fortsetzung Tabelle 3.19

Koordinationen der Kationen:

K1e+..04	2.756(5)	K1e+..Br1+	3.450(2)
K1e+..05c	2.763(5)	K1e+..Br1d	3.709(2)
K1e+..03+	2.786(5)	K1e+..S1	3.384(3)
K1e+..03d	2.824(5)		
K1e+..04d	2.828(6)		
K2e+..06f+	2.700(5)	K2e+..Br1d	3.495(2)
K2e+..01c	2.850(7)	K2e+..Br2f	3.536(2)
K2e+..We+	2.784(7)		
K2e+..Wg	2.958(8)		
K3e+..01c	2.678(5)	K3e+..Br2c	3.430(2)
K3e+..06c-	2.837(5)	K3e+..Br2f	3.520(2)
K3e+..03	2.846(5)	K3e+..Br1d	3.692(2)
K3e+..02	2.912(6)		
K3e+..05c-	2.924(5)		

Symmetrie und Translationscode:

a	$\bar{x}$, 1-y, 1-z
b	1-x, 1-y, 1-z
c	$\bar{x}$, 1/2+y, 3/2-z
d	1-x, 1/2+y, 3/2-z
e	x, 1/2-y, 1/2+z
f	x, 1/2-y, -1/2+z
g	1-x, 1/2+y, 1/2-z

(+) bzw. (-) kennzeichnet positive bzw. negative Translation in b-Richtung.

Modellfindung und Strukturverfeinerung von $(\text{C}(\text{HgCl})_4)_2 \cdot \text{DMSO}$

Die Modellfindung erfolgte über Direkte Methoden (MULTAN), da in der Patterson-Darstellung der Struktur eine zu geringe Auflösung erreicht wurde. Über anschließende anisotrope Verfeinerungen und Differenzen-Fourier-Synthesen wurde der Parametersatz um die Atome Chlor, Schwefel, Sauerstoff und zu letzt Kohlenstoff erweitert. In abschließenden full-matrix-Verfeinerungszyklen (Hg, Cl, S anisotrop) mit Wichtung:
 $w = 0.2241 / (\delta^2(F) + 1.0 \cdot 10^{-5} F^2)$ und Extinktionskorrektur:
 $F = F(1 - 0.001 \cdot F^2 / \sin \theta)$ ($\chi = 1.2 \cdot 10^{-4}$) wurde Konvergenz bei $R = 0.0611$ ($R_w = 0.0562$) erzielt. Im letzten Zyklus betrug die maximale Änderung der Parameter relativ zu den jeweiligen Standardabweichungen 0.069.

Strukturbeschreibung

Tabelle 3.20 enthält die entgeltigen Orts- und Temperaturparameter. Atomabstände und Winkel, sowie die wichtigsten inter- und intramolekularen Abstände sind in Tabelle 3.21 angeführt. Abbildung 3.13 zeigt eine dimere Einheit $(\text{C}(\text{HgCl})_4)_2 \cdot \text{DMSO}_2$. Abbildung 3.14 eine Projektion der Gesamtstruktur längs $[010]$.

Die Geometrie des $\text{C}(\text{HgCl})_4$ -Moleküls weicht von der des erwartenden Tetraeders nur geringfügig ab (Hg - C - Hg-Winkel: $107.3 - 111.7^\circ$). Die mittleren C - Hg - ($2.070 \text{ \AA}$) und Hg - Cl - ($2.332 \text{ \AA}$) Bindungslängen stimmen mit den Werten im $\text{CH}_2(\text{HgCl})_2$ (Lit.28) weitgehend überein (2.080 bzw. $2.332 \text{ \AA}$). Der Hg..Hg-Kontakt beträgt $3.380 \text{ \AA}$ und schließt eine echte Wechselwirkung

zwischen den Metallatomen aus. Abweichungen von der Tetraeder-geometrie und von der Linearität in den Winkeln C-Hg-Cl (172.2 - 178.3°) sind auf Dimerenbildung des Moleküls zurückzuführen. Es treten jeweils paarweise zwei C(HgCl)_4 - und zwei DMSO-Moleküle zu einer dimeren Einheit zusammen. In bisher nicht beobachteter Weise koordiniert DMSO über Sauerstoff an zwei inversionskorrelierte Hg 2-Atome benachbarter Moleküle und an ein Hg 3-Atom (Abstände Hg-O_(DMSO): 2.777 - 2.863 Å). Das Quecksilberatom Hg 1 nimmt eine Sonderstellung ein, da es zu keinem DMSO-Molekül koordiniert ist. Mit weiteren sekundären Kontakten zwischen Cl 2 und Hg 3 entsteht eine komplexe Mehrfachverbrückung zum Dimeren $(\text{C(HgCl)}_4 \cdot \text{DMSO})_2$. Die Geometrie des koordinierten DMSO (S-O: 1.486 Å) ist im Vergleich zum freien DMSO (Lit.29) nur wenig verändert. Zusätzlich existieren eine Vielzahl von sekundären Kontakten des Typs Cl→Hg (in Abbildung 3.14 und Tabelle 3.21 erkennbar). Dadurch erhalten die Hg-Atome eine effektive Koordinationszahl von 5 bzw. 6: KZ (2+2+1) für Hg 1 und Hg 2; KZ (2+1+1+2) für Hg 3 und KZ (2+1+2+1) für Hg 4. Die 4 unabhängigen Cl-Atome erreichen Gesamtkoordinationszahlen von 2 bis 5. Die dimere Einheit ordnet sich zu Schichten um die Ebenen (100) und (200). Der Zusammenhalt innerhalb der Schichten wird von den sekundären Bindungen Cl 3-Hg 1 (3.242 Å) und Cl 2-Hg 1 (3.200 Å) bestimmt. In jeder Schicht besitzt jedes C(HgCl)_4 -Molekül sechs weitere C(HgCl)_4 - und zwei DMSO-Moleküle als nächste Nachbarn. Mit zwei weiteren C(HgCl)_4 -Molekülen aus angrenzenden Schichten erreicht jedes Molekül die Koordinationszahl 10.

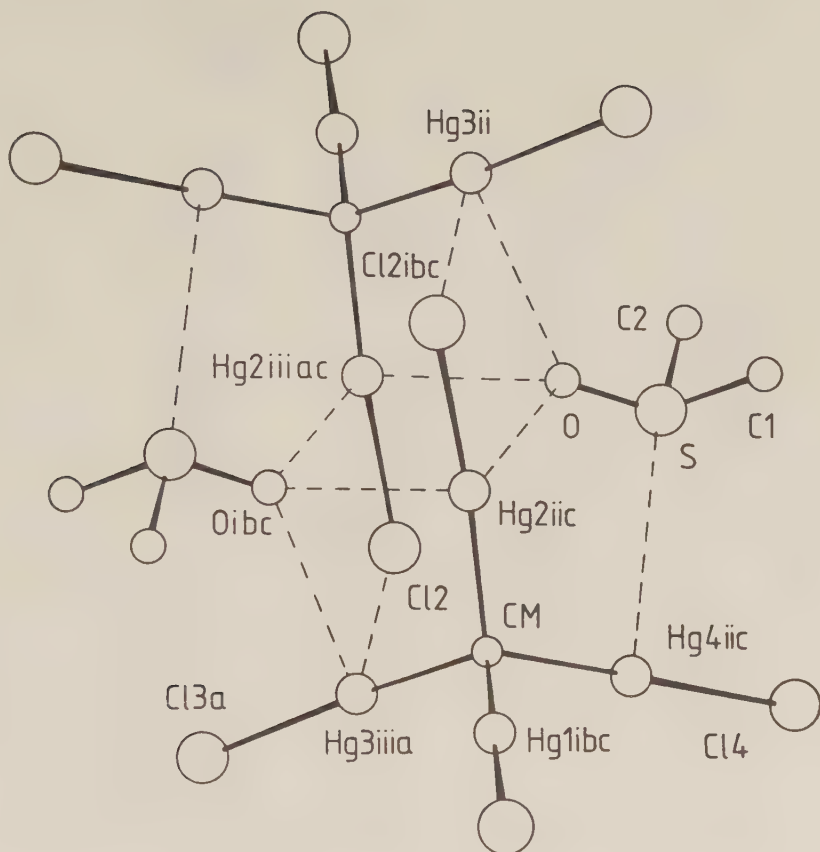


Abbildung 3.13

Die dimere Einheit $[C(HgCl)_4 \cdot DMSO]_2$ mit internen Kontakten

Tabelle 3.20

Ortskoordinaten ($\times 10^4$), anisotrope Temperaturfaktoren und deren Äquivalentwerte ($\text{\AA}^2 \times 10^4$) von $(\text{C}(\text{HgCl})_4) \cdot \text{DMSO}$.

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	
	U_{23}	U_{13}	U_{12}	
Hg 1	-0700(01)	1017(02)	1347(01)	323(05)
	0226(07)	0286(08)	0475(08)	
	-0053(06)	0104(06)	0022(05)	
Hg 2	4606(01)	2291(02)	9306(01)	348(05)
	0315(07)	0327(08)	0423(08)	
	0008(06)	0117(06)	-0025(06)	
Hg 3	4753(01)	-0031(02)	3157(01)	327(05)
	0208(07)	0346(08)	0447(09)	
	-0005(06)	0123(06)	0029(05)	
Hg 4	3418(01)	0193(02)	7051(01)	377(05)
	0221(07)	0368(08)	0562(09)	
	0027(06)	0118(06)	-0075(05)	
Cl 1	0830(04)	1751(12)	9791(08)	482(36)
	0401(38)	0356(40)	0713(46)	
	-0118(39)	0140(37)	0047(35)	
Cl 2	-0070(06)	1635(13)	6375(09)	637(42)
	0980(51)	0440(43)	0506(44)	
	-0011(40)	0086(43)	0152(44)	
Cl 3	8755(04)	3559(13)	8910(09)	539(38)
	0345(37)	0613(46)	0681(45)	
	0125(42)	0136(37)	-0141(38)	
Cl 4	2714(05)	3876(15)	8348(11)	739(44)
	0393(40)	0705(51)	1143(55)	
	-0070(48)	0135(44)	0200(41)	
C M	-0607(15)	3367(36)	2363(26)	327(52)
C 1	2316(19)	4948(42)	4287(33)	622(60)
C 2	1746(23)	1658(49)	3645(37)	892(64)

Fortsetzung Tabelle 3.20

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	
	U_{23}	U_{13}	U_{12}	
S	1650(05)	3449(15)	4751(10)	610(43)
	0314(39)	0836(52)	0687(47)	
	-0004(46)	0037(40)	0139(41)	
O	0955(11)	4376(30)	4341(21)	540(47)

Tabelle 3.21

Abstände in Ångström und Winkel in Grad (mit Standardabweichungen)

in den Molekülen $C(HgCl)_4$ (1) und DMSO (2), in den Dimeren $(C(HgCl)_4 \cdot DMSO)_2$ (3) und in der Gesamtumgebung der Hg-Atome (4).

1. CMibc-Hg1ibc	2.014(26)	Hg1ibc-CMibc-Hg2iic	108.7(4)
CMibc-Hg2iic	2.099(27)	Hg1ibc-CMibc-Hg3iiaa	111.7(4)
CMibc-Hg3iiaa	2.075(27)	Hg1ibc-CMibc-Hg4iic	107.9(3)
CMibc-Hg4iic	2.090(27)	Hg2iic-CMibc-Hg3iiaa	107.3(3)
Hg1ibc-Cl1b	2.342(9)	Hg2iic-CMibc-Hg4iic	110.8(4)
Hg2iic-Cl2ibc	2.338(9)	Hg3iiaa-CMibc-Hg4iic	110.3(4)
Hg3iiaa-Cl3a	2.333(9)	CMibc-Hg1ibc-Cl1b	178.3(25)
Hg4iic-Cl4	2.314(9)	CMibc-Hg2iic-Cl2ibc	172.2(24)
Hg1ibc..Hg2iic	3.343(2)	CMibc-Hg3iiaa-Cl3a	172.4(23)
Hg1ibc..Hg3iiaa	3.385(2)	CMibc-Hg4iic-Cl4	174.3(24)
Hg1ibc..Hg4iic	3.320(2)		
Hg2iic..Hg3iiaa	3.363(2)		
Hg2iic..Hg4iic	3.449(2)		
Hg3iiaa..Hg4iic	3.418(2)		
2. O-S	1.486(23)	O-S-C1	104.7(15)
S-C1	1.747(36)	O-S-C2	106.2(17)
S-C2	1.763(39)	C1-S-C2	99.5(17)

Fortsetzungen Tabelle 3.21

3. Hg2iic..0ibc	2.777(21)	0..Hg2iic..0ibc	92.0(10)
Hg2iic..0	2.793(21)	Hg2iiiac..0..Hg2iic	88.0(2)
Hg3iiaa..0ibc	2.863(21)	Hg2iiiac..0..Hg3ii	73.2(2)
Hg3iiaa..Cl2	3.131(9)	Hg2iic..0..Hg3ii	100.6(3)
Hg4iic..S	3.578(9)	0-S..Hg4iic	90.5(11)
Hg2iic..Hg2iiiac	3.870(2)	Cl2ibc-Hg2iic..0	82.3(5)
Hg2iic..0-S	123.4(8)	0ibc..Hg3iiaa..Cl2	68.6(5)
Hg2iiiac..0-S	124.3(8)	Cl2ibc-Hg2iic..0ibc	88.4(5)
Hg3ii..0-S	130.7(9)	Hg2iic-Cl2ibc..Hg3ii	105.0(1)
4. Hg1ibc..Cl3iab2c	3.247(9)	Hg3iiaa..Cl1	3.470(8)
Hg1ibc..Cl2b	3.300(9)	Hg4iic..Cl4iic	3.321(11)
Hg1ibc..Cl1ib2c	3.430(9)	Hg4iic..Cl3iab2c	3.523(9)
Hg2iic..Cl2b	3.367(10)	Hg4iic..Cl1	3.521(9)
Hg3iiaa..Cl1ib2c	3.416(9)		

Symmetrie- und Translationscode:

i $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$

ii $1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$

iii $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$

a bzw. $\bar{a}$ Translationen in positiver bzw. negativer a-Richtung

4. SCHWINGUNGSSPEKTROMETRIE

Zusammenfassung

Für polymere Rhodiumsulfite und gemischte Rhodiumsulfit-Komplexe wurden IR-, FIR- und RAMAN-Spektren diskutiert. Auf Basis der Strukturen von $\text{trans-Na(Rh(SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{fac-Na}_3(\text{Rh(SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden Normalkoordinatenanalysen dieser Verbindung durchgeführt. Die ermittelten Kraftkonstanten lassen einen starken trans-Einfluß der Sulfitgruppe erkennen. Die Erfahrungen für diese Rhodiumsulfite wurden zur Diskussion der Spektren weiterer Sulfit-Komplexe herangezogen. Die Ergebnisse der Untersuchungen liefern hinreichende Kriterien zur Charakterisierung der cis- und trans-Konfiguration und zur Unterscheidung von einzähnigen, mehrzähnigen und verbrückten Rhodiumsulfiten.

Schwingungsanalyse von trans - $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Zuordnung der Schwingungsspektren

Die Verbindung wurde durch IR-, FIR- und RAMAN - Festkörper-spektren (Abbildungen 4.1 und 4.2) charakterisiert. Es konnten nur RAMAN - Spektren bei Raumtemperatur erhalten werden, da bei Vorbereitung der Probe für Tieftemperaturmessungen, der Probe ihr Kristallwasser entzogen wurde und sich die wasserfreie Form $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)$ bildete. $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ war in CsI, KBr oder Polyethylen (IR, FIR) eingebettet bis etwa 10^{-3} Torr stabil.

In Tabelle 4.1 sind die Daten aus den Schwingungsspektren zusammengestellt. Die Zuordnung erfolgte mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse und durch Vergleich mit beschriebenen Schwingungsspektren verwandter Verbindungen ($(\text{Rh}(\text{en})_3)^{3+}$ (Lit.40); $(\text{Rh}(\text{en})\text{X}_4)^-$ (Lit.43); $(\text{Rh}(\text{en})_2\text{X}_2)^+$ (Lit.44); $(\text{Co}(\text{en})_3(\text{S}_2\text{O}_3))$ (Lit.45); wobei $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Die S - Koordination der Sulfitgruppe ist an den relativ hohen Frequenzen ihrer asymmetrischen ($1060 - 1050 \text{ cm}^{-1}$) und symmetrischen Valenzschwingungen ($985 - 950 \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. Erwartungsgemäß tritt die symmetrische Valenzschwingung im RAMAN - Spektrum mit hoher, die asymmetrische mit geringer Intensität auf. Die symmetrischen und asymmetrischen Deformationsschwingungen der Sulfitgruppen wurden den Bereichen $650 - 645 \text{ cm}^{-1}$ und $510 - 500 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet. Schwache IR- und RAMAN - Banden um 300 cm^{-1} sind den SO_3 - rocking - Schwingungen zuzuordnen. Die symmetrische

Rh - S-Valenzschwingung des freien Anions in H_2O -Lösung ist im RAMAN-Spektrum bei 240 cm^{-1} zu beobachten; im Festkörper tritt Aufspaltung ein (240 und 220 cm^{-1}). Dem Bereich 530 bis 450 cm^{-1} wurden Rh - N-Valenzschwingungen zugeordnet. Für N - Rh - N-Deformationsschwingungen wurden die Frequenzen 450 , 230 und 170 cm^{-1} gefunden.

Der Ethylendiamin-Ligand gibt sich durch die Lage seiner NH_2 - und C - N-Schwingungen zu erkennen. Charakteristisch hierfür sind die beobachteten NH_2 -Deformationsmoden im Bereich 1590 bis 1570 cm^{-1} , NH_2 -twisting-Schwingungen im Bereich 1320 bis 1290 cm^{-1} , NH_2 -wagging-Schwingungen im Bereich von 1190 bis 1150 cm^{-1} und die tiefliegenden NH_2 -rocking-Moden in einem relativ weitem Bereich von 780 bis 710 cm^{-1} . Die N - C-Valenzschwingungen werden durch Koordination des Liganden über Stickstoff nicht merklich beeinflusst. Der N - C-Valenzschwingungsbereich wird in der Literatur mit $1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$ beschrieben. Für $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ konnten die symmetrischen N - C-Valenzschwingungen bei $1090 - 1080\text{ cm}^{-1}$, die asymmetrischen bei $1030 - 1010\text{ cm}^{-1}$ lokalisiert werden.

Die C - C-Valenz- und CH_2 -Deformationsschwingungen des Ethylendiamins sind im freien, wie koordiniertem Zustand ziemlich lagekonstant. Die C - C-Valenzschwingungen liegen zwischen 910 und 880 cm^{-1} . Die CH_2 -Deformationsmoden des Liganden wurden in den Bereichen $1500 - 1450\text{ cm}^{-1}$ (Deformation), $1370 - 1330\text{ cm}^{-1}$ (wagging), $1320 - 1210\text{ cm}^{-1}$ (twisting) und $890 - 880\text{ cm}^{-1}$ (rocking) gefunden. S - Rh - N-Deformationsschwingungen, sowie Gitterschwingungen mit Beteiligung der Kationen und H_2O -Moleküle

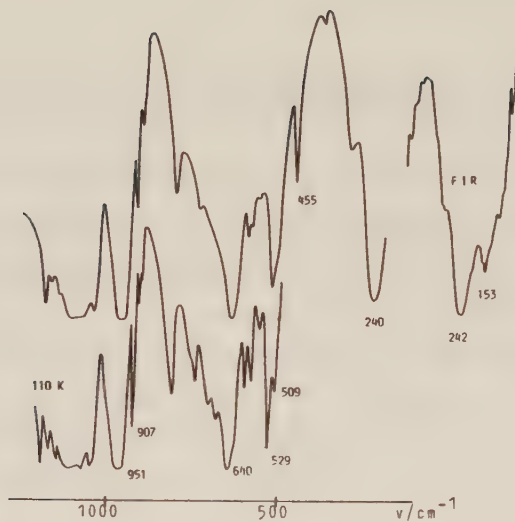


Abbildung 4.1

IR- und FIR-Spektrum von $\text{Na}[\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

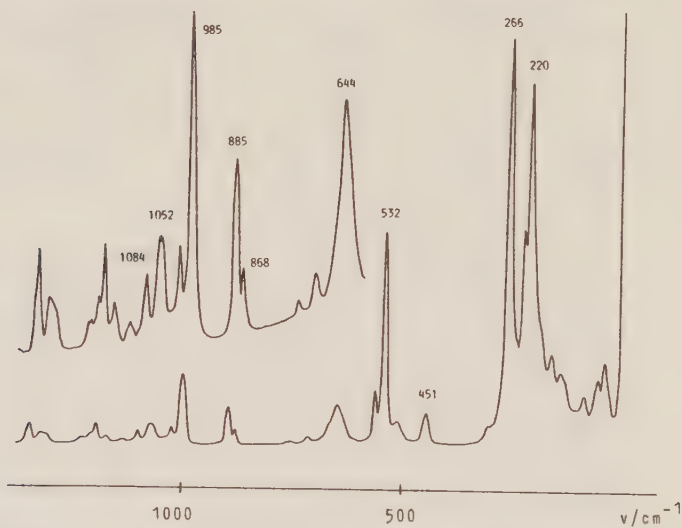


Abbildung 4.2

RAMAN-Spektrum von $\text{Na}[\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 4.1

Festkörperschwingungsspektren und Zuordnung der Schwingungsfrequenzen (cm^{-1})
von $\text{trans-Na(Rh(SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Zuordnung	R E	I R	I R (110 K)	F I R
v (OH)	3285 vw	3480 w,br	3525 vw	
	3264 vw		3430 vw	
			3370 vw	
			3330 vw	
v (NH)	3236 vw	3250 vw	3258 vw	
	3209 vw	3205 vw	3205 vw	
	3183 vw	3137 w	3138 w	
	3123 vw	2997 w	3008 w	
	2993 vw,sh		2975 w,sh	
v (CH)	2962 w	2948 m	2950 m	
	2949 w	2894 m	2910 w,sh	
	2900 w		2900 m	
			2810 vw	
			2775 vw	
			2750 vw	
d (H ₂ O)		1657 m	1665 m	
			1650 w,sh	
d (NH ₂)	1594 vw,sh	1583 vst	1587 vst	
	1567 w		1570 vw,sh	
			1540 w	
d (CH ₂)	1470 w	1458 st	1507 w	
	1453 w		1477 w,sh	
			1458 st	
w (CH ₂)	1324 w	1402 m	1407 m	
		1377 vw	1394 vw	
		1327 vw	1382 vw	
			1376 vw	
t (NH ₂)	1310 vw,br	1323 w	1328 w	
		1300 m	1308 st	
		1293 vw,sh	1300 vw,sh	
			1295 vw,sh	

Fortsetzung Tabelle 4.1

Zuordnung	R E	I R	I R (110 K)	F I R
t (CH ₂)	1210 vw,sh	1282 vw,sh 1252 m	1274 w 1260 m 1225 vw	
w (NH ₂)	1192 vw,sh 1178 w	1167 st 1148 w	1173 st 1150 m	
(?)	1156 vw 1121 vw	1127 vw,sh	1128 w 1115 w,sh	
v _{as} (CN)	1084 w	1075 vst,br	1090 vst,br	
v _{as} (SO ₃)	1052 w	1065 vw,sh	1060 w	
v _s (CN)	1009 w	1026 m,sh	1029 m	
v _s (SO ₃)	985 st	948 vst	951 vst	
v (CC)	885 m	903 m 888 w	907 m 892 m	
r (CH ₂)	868 w 747 vw	792 m	881 w,sh 798 st	
r (NH ₂)	708 vw	728 vw	742 vw,sh 733 m 697 w 674 w	
d _s (SO ₃)	644 m,br	638 vst	640 vst	
d (Ring)	557 m	590 m 580 m	594 m 577 m	
v (RhN)	537 vst	555 w 525 st	553 m 529 vst	
d _{as} (SO ₃)	508 w		509 m 500 vw,sh	
v (RhN)	451 m,br			
d (NRhN)		455 st	458 st 453 vw,sh	
d (Ring)		380 w		383 vw
r (SO ₃)	302 vw	303 w		308 vw
v (RhS)	266 vst	240 st		242 vst
d (NRhN)	228 w,sh			
v (RhS) #	220 vst			

Fortsetzung Tabelle 4.1

Zuordnung	R E	I R	I R (110 K)	F I R
d (NRhN)	171 m			198 vw,sh 179 vw,sh 164 vw,sh
d (Ring)	150 w 101 w			153 vst 144 w,sh
Libration	70 m 54 m			89 w,sh 66 m 58 vw

Erläuterungen der Symbole und Abkürzungen:

Schwingungsart

Bandenform

as asymmetrisch
d Deformation
r rocking
s symmetrisch
t twisting
v Valenz
w wagging

br broad
m medium
sh shoulder
st strong
v very
w weak

konnten nicht sicher bestimmt werden. Sie sind zum Teil im Bereich der Gerüst- und Deformationsschwingungen unterhalb 250 cm^{-1} zu erwarten.

Symmetrieanalyse

Auf Basis der Strukturdaten von $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurde mit Hilfe des ADAMS-NEWTON-Tabellenwerkes (Lit.42) eine Symmetrieanalyse erstellt. Die resultierende Faktorgruppe ist isomorph $2/m - C_{2h}$ und ergibt für 84 Atome der Elementarzelle (ohne H-Atome) 252 Freiheitsgrade mit 180 internen Schwingungen der Anionen und 72 externen Schwingungen. Von den externen Schwingungen entfallen auf die Anionen 24.

$$\begin{aligned} \overline{\text{total}} &= 60 A_g + 60 B_g + 66 A_u + 66 B_u \\ \overline{\text{intern}} &= 42 A_g + 42 B_g + 48 A_u + 48 B_u \quad (\text{Anionen}) \\ \overline{\text{TA}} &= A_u + 2 B_u \end{aligned}$$

Externe Schwingungen der Anionen:

$$\begin{aligned} \overline{\text{R}} &= 6 A_g + 6 B_g \\ \overline{\text{T}} &= 5 A_u + 4 B_u \end{aligned}$$

Translationsschwingungen der H_2O -Moleküle und des Na^+ -Ions:

$$\overline{\text{T}} = 12 A_g + 12 B_g + 12 A_u + 12 B_u$$

Werden in der Symmetrieanalyse die Baugruppen der Anionen isoliert betrachtet, reduziert sich die Zahl der internen Schwingungen auf 110; diese teilen sich wie folgt unter den Baugruppen auf:

Interne Gerüstschwingungen :

$$\overline{\text{total}} = 6 A_g + 6 B_g + 9 A_u + 9 B_u$$

$$\overline{\text{valenz}} = 3 A_g + 3 B_g + 3 A_u + 3 B_u$$

$$\overline{\text{deform.}} = 3 A_g + 3 B_g + 6 A_u + 6 B_u$$

Interne Schwingungen der Sulfitgruppen :

$$\overline{\text{total}} = 8 A_g + 8 B_g + 8 A_u + 8 B_u$$

$$\overline{\text{valenz}} = 4 A_g + 4 B_g + 4 A_u + 4 B_u$$

$$\overline{\text{deform.}} = 4 A_g + 4 B_g + 4 A_u + 4 B_u$$

Interne Schwingungen der Ethylendiamin-Liganden :

$$\overline{\text{total}} = 12 A_g + 12 B_g + 12 A_u + 12 B_u$$

$$\overline{\text{valenz}} = 3 A_g + 3 B_g + 3 A_u + 3 B_u$$

$$\overline{\text{deform.}} = 9 A_g + 9 B_g + 9 A_u + 9 B_u$$

Eine Punktgruppenanalyse des Anions (Tabelle 4.2) ohne H-Atome in $\bar{1} - C_i$ führt zu 45 internen Schwingungen, die sich in 21 RAMAN-aktive A_g -Moden und in 24 IR-aktive A_u -Moden aufteilen (Alternativverbot). In einer anschließenden Normalkoordinatenanalyse wurden alle Valenz- und Deformationsschwingungen mit den angegebenen Einschränkungen einbezogen.

Tabelle 4.2

Punktgruppenanalyse des $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ -Anions in $\bar{1} - C_i$

		Gerüst- und							
	TOTAL	v(RhS)	v(RhN)	v(SO)	d(SO)	r(SO ₂)	v(CN)	v(CC)	Ringdeform.
A_g	21	1	2	3	3	2	2	1	7
A_u	24	1	2	3	3	2	2	1	10

Normalkoordinatenanalyse

Es wurde eine Normalkoordinatenanalyse des $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ -Anions durchgeführt, um die Zuordnung der Grundschrwingungen in Tabelle 4.1 zu stützen und den trans-Einfluß der Sulfitgruppe über Valenzkraftkonstanten zu beschreiben. Die Normalkoordinatenanalyse erfolgte nach der FG-Matrixmethode von WILSON (Lit.36,37) und wurde mittels eines Algol-Programmsystems zur Schwingungsanalyse mehratomiger Moleküle (Lit.38) gelöst.

Die G-Matrix wurde über die Wilson-Vektor-Methode aufgestellt. Sie ist durch das Matrixprodukt $G = BM^{-1}B^T$ definiert. Hierin bedeuten M^{-1} die Diagonalmatrix der reziproken Massen und B die Transformationsmatrix zur Darstellung der inneren Koordinaten. Die G-Matrix ist die Matrix der Konstanten der kinetischen Energie. Über die G-Matrix läßt sich die Säkulargleichung des Schwingungsproblems in Matrixdarstellung $|F - \lambda G^{-1}| = 0$ aufstellen. Die F-Matrix ist die Matrix der Konstanten der potentiellen Energie. Zur Beschreibung der Grundschrwingungen war, entsprechend der Molekülsymmetrie $\bar{1} - C_i$, die Lösung der in 21×21 (A_g) und 24×24 (A_u) geblockten Säkulargleichung erforderlich. Die Lösung erfolgte nach der Diagonalisierungsmethode von JACOBI (Lit.39) und lieferte die Eigenwerte (Elemente der Λ -Matrix) und die Eigenfrequenzen, sowie die Eigenvektoren (Elemente der L-Matrix) gemäß der Matrixbedingung $GFL = L\Lambda$. Hierin stellt die L-Matrix eine quadratische Matrix zur Transformation der Symmetriekoordinaten in Normalkoordinaten dar. In einer abschließenden gewichteten

least-squares-Verfeinerung wurden die entgültigen Kraftkonstanten ermittelt.

Die zur Aufstellung der G-Matrix benötigten geometrischen Daten lieferte die Strukturbestimmung von $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Die verwendeten Bindungslängen und -winkel des Anions, sowie dessen kartesischen Koordinaten sind in Tabelle 4.3 enthalten. Die kartesischen Atomparameter der unabhängigen Anionen wurden für beide Moleküle in folgender Weise erhalten: Die Zentralatome Rh1 und Rh2 legten den Ursprung des Koordinatensystems fest. Die Z-Achsen wurden durch die Bindungsrichtungen Rh1-S1 und Rh2-S2 definiert. Die Festlegung der X-Achsen erfolgte über die XZ-Ebenen, die die Atome N1 bzw. N4 zu enthalten hatten. Abschließend wurde über die Geometrie der beiden Anionen gemittelt.

Die Wahl der inneren Koordinaten und die Nummerierung der Atome werden durch Tabelle 4.4 und Abbildung 4.3 näher erläutert. Das System $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ wurde durch 18 Valenz-Koordinaten (A1-A6, D1-D6, R1-R6), 32 Deformations-Koordinaten ($\alpha 1 - \alpha 6$, $\beta 1 - \beta 6$, $\gamma 12 - \gamma 56$, $\epsilon 1 - \epsilon 8$) und durch 8 Torsions-Koordinaten ($\chi 1 - \chi 4$, $\chi 1' - \chi 4'$) beschrieben. Die inneren Koordinaten verteilen sich auf die einzelnen Strukturelemente wie folgt. Das Oktaedergerüst wird durch die Koordinaten R und γ , die Sulfit-Liganden durch D, α und β beschrieben, während die Koordinaten A und ϵ die Ethylendiamin-Gruppe darstellen. Zusätzlich enthalten sind die Torsions-Koordinaten $\chi 1$ ($\chi 1'$) entlang der Bindung Rh-S, $\chi 2$ bzw. $\chi 3$ ($\chi 2'$, $\chi 3'$) entlang den

Bindungen C1-N1 bzw. C2-N2 und chi 4 (chi 4') entlang der C-C-Bindung. Chi 1 ist als O1-S-Rh-N1-Torsion definiert und wird durch die Normalenvektoren n11 und n12 der Ebenen (S-Rh-N1) und (O1-S-Rh) beschrieben, chi 2 als C1-C2-N2-Rh-Torsion mit den Normalenvektoren n21 und n22 der Ebenen (Rh-N2-C2) und (N2-C2-C1), chi 3 als Rh-N1-C1-N1-Torsion mit den Normalenvektoren n31 und n32 der Ebenen (Rh-N1-C1) und (N1-C1-C2). Als letzte Torsionskoordinate wird chi 4 durch N2-C2-C1-N1 dargestellt; sie besitzt die Normalenvektoren n41 und n42 der Ebenen (N2-C2-C1) und (C2-C1-N1).

Die resultierenden 58 inneren Koordinaten erzeugen in einem 17-Körperproblem 13 redundante Koordinaten (2 torsional und 11 bending), die über Eigenvektorelemente der G-Matrix eliminiert wurden. Die verbleibenden 45 Normalschwingungen des Anions klassifizieren sich nach den irreduziblen Darstellungen der Gruppe $\bar{1}-C_i$ wie folgt:

$$\overline{C_i} = 21 A_g (RE) + 24 A_u (IR)$$

Redundante Moden :

$$\overline{\text{red}} = 7 A_g(\text{bending}) + 1 A_g(\text{torsional}) + 4 A_u(\text{bending}) + 1 A_u(\text{torsional})$$

Um eine niedrigere Ordnung der Säkulargleichung zu erhalten wurden G- und F-Matrix entsprechend der Punktsymmetrie $\bar{1}-C_i$ faktorisiert.

$$G_S \text{ bzw. } F_S : 21 * 21 (A_g) + 24 * 24 (A_u)$$

$$G_S = U G U^T$$

$$F_S = U F U^T$$

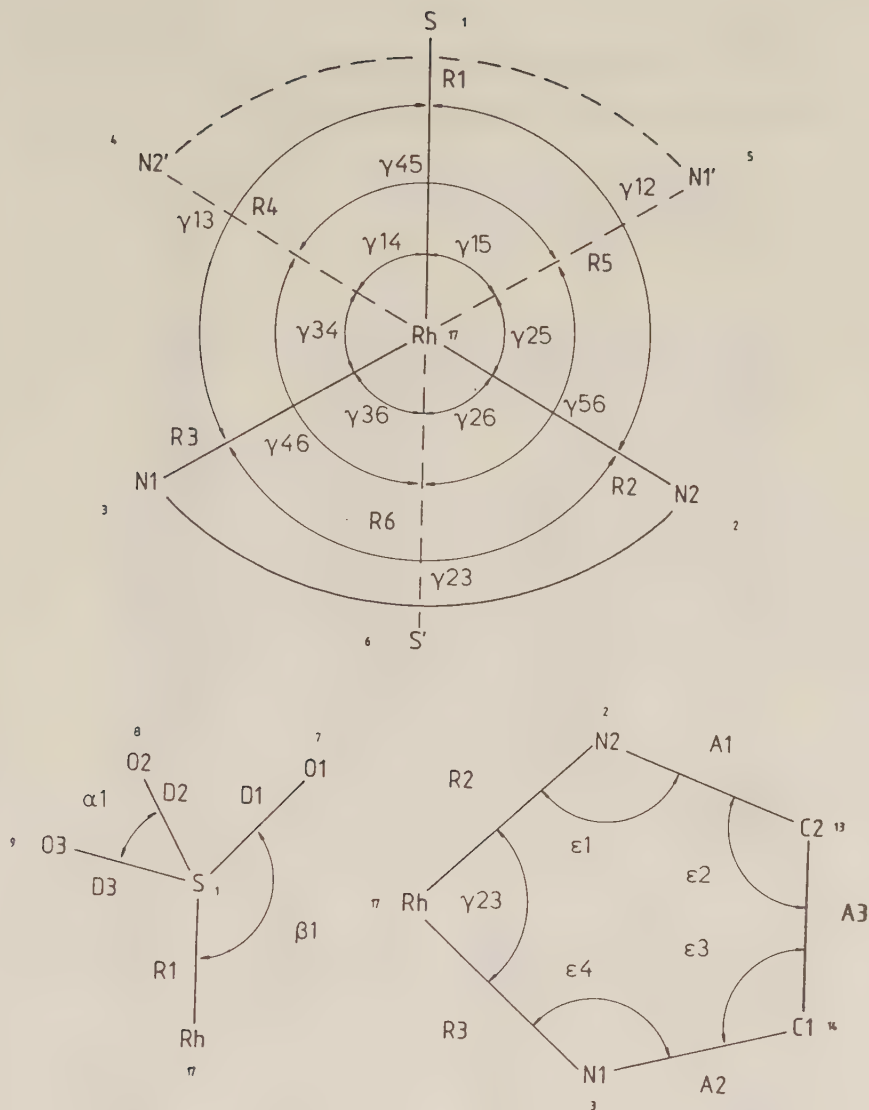


Abbildung 4.3

Notation der Atome und internen Koordinaten im
 $\{Rh(SO_3)_2(en)_2\}^-$ Anion

Tabelle 4.3 a

Kartesische Atomkoordinaten des $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ -Anions (über beide unabhängige Moleküle gemittelt; Sulfitgruppe idealisiert)

Atom	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
Rh	0.0	0.0	0.0
S	0.0	0.0	2.323100
S'	0.0	0.0	-2.323100
O 1	0.0	1.393451	2.842427
O 2	-1.206764	-0.696726	2.842427
O 3	1.206764	-0.696726	2.842427
O 1'	0.0	-1.393451	-2.842427
O 2'	1.206764	0.696726	-2.842427
O 3'	-1.206764	0.696726	-2.842427
N 1	2.070317	0.046440	0.006936
N 2	0.214526	2.062894	0.044712
N 1'	-2.070317	-0.046440	-0.006936
N 2'	-0.214526	-2.062894	-0.044712
C 1	2.532787	1.394773	0.487233
C 2	1.650709	2.454940	-0.105891
C 1'	-2.532787	-1.394773	-0.487233
C 2'	-1.650709	-2.454940	0.105891

Tabelle 4.3 b

Bindungswinkel (°) und Bindungsabstände (Å) des $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ -Anions

alpha (1) - alpha (6)	108.482	chi (1)	88.715
beta (1) - beta (6)	110.440	chi (2)	30.847
gamma (12), (46)	88.765	chi (3)	40.385
gamma (13), (56)	89.808	chi (4)	46.826
gamma (26), (14)	91.235		
gamma (36), (15)	90.192	S - O	1.48708
gamma (23), (54)	82.776	Rh - S	2.32310
gamma (25), (34)	97.224	Rh - N 1	2.07130
epsilon (1), (5)	110.954	Rh - N 2	2.07450
epsilon (2), (6)	109.825	N 1 - C 1	1.49284
epsilon (3), (7)	109.039	N 2 - C 2	1.49633
epsilon (4), (8)	109.181	C 1 - C 2	1.50127

Tabelle 4.4

Vektorkomponenten der kartesischen Einheitsvektoren für das $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^{-}$ - Anion

Vektor	X	Y	Z	Vektor	X	Y	Z
R 1	0.0	0.0	1.0	A 6	-0.587555	0.706180	-0.395081
R 2	0.103411	0.994405	0.021553	n 11	-0.022426	0.999749	0.0
R 3	0.999743	0.022425	0.003351	n 12	1.0	0.0	0.0
R 4	-0.103411	-0.994405	-0.021553	n 21	0.113220	-0.033297	0.993012
R 5	-0.999743	-0.022425	-0.003351	n 22	0.034481	-0.465953	-0.884137
R 6	0.0	0.0	-1.0	n 31	-0.004403	0.336898	-0.941531
D 1	0.0	0.937038	0.349226	n 32	-0.613178	-0.069968	0.786840
D 2	-0.811499	-0.468519	0.349226	n 41	0.034481	-0.465953	-0.884137
D 3	0.811499	-0.468519	0.349226	n 42	-0.613178	-0.069968	0.786840
D 4	0.0	-0.937038	-0.349226	n 51	0.022426	-0.999749	0.0
D 5	0.811499	0.468519	-0.349226	n 52	-1.0	0.0	0.0
D 6	-0.811499	0.468519	-0.349226	n 61	-0.113220	0.033297	-0.993012
A 1	0.959804	0.262005	-0.100648	n 62	-0.034481	0.465953	0.884137
A 2	0.307456	0.896389	0.319308	n 71	0.004403	-0.336898	0.941531
A 3	0.587555	-0.706180	0.395081	n 72	0.613178	0.069968	-0.786840
A 4	-0.959804	-0.262005	0.100648	n 81	-0.034481	0.465953	0.884137
A 5	-0.307456	-0.896389	-0.319308	n 82	0.613178	0.069968	-0.786840

Die zur Faktorisierung eingesetzte und in der Ähnlichkeitstransformation G_S bzw. F_S beschriebene U-Matrix stellt eine normierte, in Symmetriespezies gegliederte Transformationsmatrix zur Überführung von internen Koordinaten in Symmetriekoordinaten dar. Die benützten Symmetriekoordinaten und deren Linearkombinationen aus internen Koordinaten sind in

Tabelle 4.5 enthalten. Es fehlen die eliminierten Symmetriekoordinaten der Spezies A_g , sowie der Spezies A_u .

Die F-Matrix wurde für das Allgemeine Valenzkraftfeld (GVFF: General Valence Force Field) aufgestellt. Das GVFF berücksichtigt nur abstandserhaltende und winkelerhaltende Kräfte zwischen chemisch gebundenen Atomen im Molekül. Die zwischen chemisch nicht gebundenen Atomen auftretenden Kräfte werden durch Kopplungskraftkonstanten dargestellt. Die in der Normalkoordinatenanalyse eingesetzten Startwerte der internen Kraftkonstanten sind in Tabelle 4.6 zusammengefaßt. Hierbei konnten Daten für das Rh-N-Gerüst und für die chelat-gebundenen Ethylendiamin-Liganden im $(Rh(en)_3)^{3+}$ von G.BORCH, P.H.NIELSEN und P.KLAEBØE (Lit.40) übernommen werden. Wegen der strukturellen Ähnlichkeit der beiden Moleküle wurde auf eine Bindungslängenkorrektur der übernommenen internen Kraftkonstanten verzichtet. Die Sulfitgruppe wurde durch Kraftkonstanten beschrieben, die einer vorläufigen Normalkoordinatenanalyse der Baugruppe $RhSO_3$ entstammten. Die verbleibenden Kraftkonstanten wurden entweder mit Schätzwerten oder mit Null besetzt. Dem Lösen der Säkulargleichung folgte eine manuelle Anpassung der Frequenzlagen durch Korrektur der Diagonalelemente der

F-Matrix. Mit einer ausreichenden Übereinstimmung zwischen beobachteten und kalkulierten Frequenzen ($\Delta = \pm 10 \text{ cm}^{-1}$) wurden 14 Symmetriekraftkonstanten über mehrere least-squares-Iterationen für beide Symmetriespezies getrennt verfeinert. Es wurde eine Wichtung vorgenommen die den niederen Frequenzen ein höheres Gewicht zusprach.

Das Ergebnis wurde mit Normalkoordinatenanalysen der Kationen $(\text{Rh}(\text{en})_3)^{3+}$ und $(\text{Rh}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$ verglichen. Das resultierende Kraftfeld gibt die Schwingungen von $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ zufriedenstellend wieder. Tabelle 4.7 enthält die zur Diskussion ausgewählten internen Kraftkonstanten. Die Valenzkraftkonstante $K(A') = 3.58 \text{ Ncm}^{-1}$ für den Chelat-Liganden wurde sowohl im $\text{trans}-(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ -Anion als auch im $(\text{Rh}(\text{en})_3)^{3+}$ -Kation erhalten (Lit.40); dagegen differieren die $K(A)$ -Werte mit 4.25 bzw. 4.69 Ncm^{-1} . Doch sollte man aus dem niedrigeren Wert im $\text{trans}-(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ -Anion nicht auf eine Schwächung der C - N-Bindung schließen. Der Unterschied dürfte auf die idealisierte Geometrie des $(\text{Rh}(\text{en})_3)^{3+}$ -Kations bei dessen Berechnung zurückzuführen sein. Die Wechselwirkungskonstanten $F(AA)$ und $F(A'A')$ liegen mit 0.18 und 0.03 Ncm^{-1} für nichtgebundene Kopplungen etwas hoch, geben aber die Abstufung der Kopplung wieder. Es sei daran erinnert, daß die Analyse mit Daten aus Festkörperschwingungsspektren durchgeführt worden ist.

Das Oktaedergrüst wird durch die Valenzkraftkonstanten $K(R)$ und $K(R')$ beschrieben. Im $(\text{Rh}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$ -Kation wurde für $K(\text{Rh} - \text{N})$ ein Bereich von 2.3 bis 2.5 Ncm^{-1} ermittelt, der im $(\text{Rh}(\text{en})_3)^{3+}$ -

Tabelle 4.5

Symmetrie-Koordinaten für das $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ -Anion

Spezies Ag

Spezies Au

$S\ 1 = (D1 + D4)$
 $S\ 2 = (D2 + D5)$
 $S\ 3 = (D3 + D6)$
 $S\ 4 = (A1 + A4)$
 $S\ 5 = (A2 + A5)$
 $S\ 6 = (A3 + A6)$
 $S\ 7 = (R2 + R4)$
 $S\ 8 = (R3 + R5)$
 $S\ 9 = (R1 + R6)$
 $S\ 10 = (\alpha\ 2 + \alpha\ 5)$
 $S\ 11 = (\alpha\ 3 + \alpha\ 6)$
 $S\ 12 = (\beta\ 1 + \beta\ 4)$
 $S\ 13 = (\beta\ 2 + \beta\ 5)$
 $S\ 14 = (\beta\ 3 + \beta\ 6)$
 $S\ 15 = (\gamma\ 23 + \gamma\ 45)$
 $S\ 16 = (\epsilon\ 3 + \epsilon\ 7)$
 $S\ 17 = (\gamma\ 26 + \gamma\ 14)$
 $S\ 18 = (\gamma\ 36 + \gamma\ 15)$
 $S\ 19 = (\chi\ 1 + \chi\ 5)$
 $S\ 20 = (\chi\ 2 + \chi\ 6)$
 $S\ 21 = (\chi\ 3 + \chi\ 7)$

$S\ 1 = (D1 - D4)$
 $S\ 2 = (D2 - D5)$
 $S\ 3 = (D3 - D6)$
 $S\ 4 = (A1 - A4)$
 $S\ 5 = (A2 - A5)$
 $S\ 6 = (A3 - A6)$
 $S\ 7 = (R2 - R4)$
 $S\ 8 = (R3 - R5)$
 $S\ 9 = (R1 - R6)$
 $S\ 10 = (\alpha\ 2 - \alpha\ 5)$
 $S\ 11 = (\alpha\ 3 - \alpha\ 6)$
 $S\ 12 = (\beta\ 1 - \beta\ 4)$
 $S\ 13 = (\beta\ 2 - \beta\ 5)$
 $S\ 14 = (\beta\ 3 - \beta\ 6)$
 $S\ 15 = (\gamma\ 23 - \gamma\ 45)$
 $S\ 16 = (\gamma\ 43 - \gamma\ 25)$
 $S\ 17 = (\epsilon\ 2 - \epsilon\ 6)$
 $S\ 18 = (\gamma\ 12 - \gamma\ 46)$
 $S\ 19 = (\gamma\ 26 - \gamma\ 14)$
 $S\ 20 = (\gamma\ 13 - \gamma\ 56)$
 $S\ 21 = (\gamma\ 36 - \gamma\ 15)$
 $S\ 22 = (\chi\ 1 - \chi\ 4)$
 $S\ 23 = (\chi\ 2 - \chi\ 6)$
 $S\ 24 = (\chi\ 3 - \chi\ 7)$

Anmerkung: sämtliche Linearkombinationen sind mit dem Faktor $(2^{-0.5})$ zu multiplizieren.

Tabelle 4.6

Startwerte der Valenzkraftkonstanten für das $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ -Anion in Einheiten von N/cm (stretching) und 10^{-4} Ncm (bending und torsional)

* Literaturwerte (Lit.40); ** RhSO_3 -Verfeinerung; *** Schätzwerte

TYP	SYMBOL	KOORDINATEN	GRUPPE	ZENTRALE ATOME	WERTE
stretch	K(D)	S - O	SO_3		5.886 **
	K(R)	Rh - S	RhS_2		2.002 **
	K(R')	Rh - N	RhN_4		1.607 *
	K(A)	C - N	CN		4.692 *
	K(A')	C - C	CC		3.581 *
stretch-stretch	F(DD)	S - O / S - O	SO_3	S	0.038 **
	F(DR)	Rh - S / S - O	RhSO_3	S	-0.316 **
	F(RR)	Rh - S / Rh - S	trans-RhS ₂	Rh	0.150 ***
	F(RR')	Rh - S / Rh - N	SRhN_4	Rh	0.0
	F(R'R')	Rh - N / Rh - N	cis-RhN ₂	Rh	0.250 *
	F(R'R'')	Rh - N / Rh - N	trans-RhN ₂	Rh	-0.087 *
	F(R'A)	Rh - N / N - C	RhNC	N	0.0
	F(AA')	C - C / C - N	CCN	C	0.391 *
	H(alpha)	O - S - O	SO_3		1.668 **
	H(beta)	Rh - S - O	RhSO_3		1.800 **
bend	H(gamma)	S - Rh - N	SRhN_4		1.205 ***
	H(gamma')	N - Rh - N	RhN_4		1.100 *
	H(epsilon)	Rh - N - C	RhNC		0.755 *
	H(epsilon')	C - C - N	CCN		1.087 *
	F(alpha, alpha)	O - S - O / O - S - O	SO_3	S - O	-0.107 **
	F(beta, beta)	Rh - S - O / Rh - S - O	RhSO_3	Rh - S	0.543 **
	F(gamma, gamma)	S - Rh - N / S - Rh - N	SRhN_4	Rh - S	0.200 ***
	F(gamma', gamma')	N - Rh - N / N - Rh - N	RhN_4	Rh - N	0.200 *
	H(chi _S)	Rh - S	$\text{RhN}_4\text{-SO}_3$		0.010 ***
	H(chi _N)	C - N	Ring		0.060 *
torsion	H(chi _C)	C - C	Ring		0.127 *

Kation bis auf 1.6 Ncm^{-1} abfällt (Lit.40). Der berechnete Wert von 2.02 Ncm^{-1} erscheint gegenüber dem niedrigeren Wert im $(\text{Rh}(\text{en})_3)^{3+}$ -Kation realistischer. Die interne Kraftkonstante $K(\text{R})$ für die Rh-S-Bindungen wurde mit 2.83 Ncm^{-1} bestimmt. Die dazugehörige Kopplungskraftkonstante $F(\text{RR})$ macht mit 0.94 Ncm^{-1} die starke Wechselwirkung zwischen beiden trans-ständigen Bindungen deutlich. Die kleine Kopplungskraftkonstante $F(\text{R}'\text{R}') = -0.06 \text{ Ncm}^{-1}$ hängt wohl mit dem schwachen trans-Einfluß der Amin-Liganden zusammen.

Die internen Kraftkonstanten der Sulfitgruppe konnten durch die Startwerte sehr gute beschrieben werden. Mit 5.84 Ncm^{-1} liegt der berechnete Wert für $K(\text{D})$ nur wenig unterhalb des eingesetzten Startwertes (5.89 Ncm^{-1}). Ebenso liegen die Ergebnisse für die internen Kraftkonstanten $f(\alpha)$ und $f(\beta)$ gegenüber den Startwerten nur um $0.01 \cdot 10^{-4} \text{ Ncm}$ tiefer. Vergleichbare Werte für das freie Sulfit finden sich in den Berechnungen im Na_2SO_3 (Lit.10). In dieser Arbeit wurde für die Kraftkonstante $K(\text{D})$ im Festkörper 6.10 Ncm^{-1} und in Lösung 5.52 Ncm^{-1} ermittelt. Die Deformationskraftkonstante $h(\alpha)$ wurde mit $0.92 \cdot 10^{-4}$ bzw. $0.98 \cdot 10^{-4} \text{ Ncm}$ bestimmt.

Die Potentialenergieverteilung (PED: Potential Energy Distribution) der Normalschwingungen stellt eine Extremalvorschrift der Potentialfunktion dar und wurde gemäß der Matrixgleichung $\text{PED} = \sum \mathbf{J} \mathbf{F}$ ($\mathbf{J}$ = Jacobi-Matrix der Eigenwerte) aufgestellt.

In Tabelle 4.8 bis 4.10 werden die beobachteten und berechneten Frequenzen der beiden Symmetriespezies mit den zugeordneten prozentualen Potentialenergieverteilungen auf die inneren

Tabelle 4.7

Ermittelte Kraftkonstanten im $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ -Anion

Sulfitgruppe :

K (D) / Ncm^{-1}	S - O	5.835
F (DD) / Ncm^{-1}	S - O / S - O	-0.026
H (alpha) / Ncm^{-1}	O - S - O	1.645
h (alpha) / 10^{-4} Ncm	O - S - O	0.744
H (beta) / Ncm^{-1}	Rh - S - O	1.748
h (beta) / 10^{-4} Ncm	Rh - S - O	0.506

Koordination um das Zentralatom :

K (R) / Ncm^{-1}	Rh - S	2.830
F (RR) / Ncm^{-1}	Rh - S / Rh - S	0.940
K (R') / Ncm^{-1}	Rh - N	2.019
F (R'R')'	Rh - N / Rh - N	-0.063

Ethylendiamin :

K (A) / Ncm^{-1}	C - N	4.250
F (AA) / Ncm^{-1}	C - N / C - N	0.175 *
K (A') / Ncm^{-1}	C - C	3.581
F (A'A') / Ncm^{-1}	C - C / C - C	0.025 *

*) Wechselwirkungskraftkonstanten zwischen den Chelatringen

Tabelle 4.8

Berechnete ($v_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$) und experimentelle ($v_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$) Grundschrwingungen und potentielle Energieverteilung (PED / %) der Symmetriespezies A_g für das $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ Anion.

Nr.	v_{exp}	v_{ber}	PED in %
1	1084	1087	69 (A 1), 23 (A 2)
2	1052	1053	56 (D 2), 18 (D 1), 10 (D 3)
3	1052	1052	48 (D 3), 39 (D 1)
4	1009	1006	64 (A 2), 24 (A 1)
5	985	985	20 (D 1), 19 (D 2), 19 (D 3)
6	885	885	85 (A 3)
7	644	649	12 (alpha 2), 12 (alpha 3), 12 (beta 1), 12 (beta 2) 12 (beta 3), 11 (D 2), 11 (D 3), 10 (D 1)
8	-	643	33 (alpha 2), 23 (chi 2), 19 (chi 1)
9	537	545	60 (R 3), 13 (alpha 2)
10	508	508	52 (alpha 2), 40 (alpha 3)
11	508	507	61 (alpha 3), 28 (alpha 2)
12	451	441	65 (R 2), 17 (alpha 2)
13	-	349	30 (epsilon 3), 18 (chi 2), 15 (chi 3), 12 (gamma 26)
14	302	311	45 (beta 2), 15 (beta 1)
15	302	295	54 (beta 3), 39 (beta 1)
16	266	267	71 (R 1)
17	-	250	29 (beta 2), 18 (beta 1), 14 (chi 3), 10 (chi 2)
18	-	230	72 (gamma 23), 12 (R 3)
19	-	205	33 (gamma 36), 33 (gamma 26), 15 (beta 3)
20	-	91	34 (chi 2), 32 (chi 3), 10 (gamma 26)
21	-	82	71 (chi 1)

Anmerkung: PED-Werte unter 10 % wurden nicht berücksichtigt.

Tabelle 4.9

Berechnete ($v_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$) und experimentelle ($v_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$) Grundswingungen und potentielle Energieverteilung (PED / %) der Symmetriespezies A_u für das $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ Anion.

Nr	v_{exp}	v_{ber}	PED in %
1	1090	1093	66 (A2), 22 (A1)
2	1060	1061	56 (D2), 16 (D1), 11 (D3)
3	1060	1059	46 (D3), 41 (D1)
4	1029	1025	62 (A1), 19 (A2), 13 (A3)
5	951	952	21 (D1), 21 (D2), 21 (D3)
6	907	916	78 (A3), 13 (epsilon2)
7	-	647	39 (epsilon2), 16 (R2), 13 (R3)
8	640	627	14 (alpha2), 14 (alpha3), 13 (beta1), 13 (beta2) 13 (beta3), 10 (D1), 10 (D2), 10 (D3)
9	-	539	66 (R2)
10	529	527	68 (R3), 15 (epsilon2)
11	509	513	47 (alpha2), 46 (alpha3)
12	509	509	45 (alpha2), 43 (alpha3)
13	458	449	17 (gamma13), 17 (chi3), 14 (R1), 13 (gamma36)
14	385	377	32 (epsilon2), 23 (chi2)
15	308	314	56 (beta2), 19 (beta1)
16	308	306	51 (beta3), 41 (beta1)
17	242	248	59 (R1)
18	-	237	28 (gamma23), 13 (beta2), 11 (gamma13), 10 (gamma36)
19	-	200	22 (gamma23), 13 (gamma12), 12 (chi2), 12 (chi3)
20	-	186	49 (gamma34), 11 (beta3), 10 (gamma23)
21	-	105	21 (gamma13), 20 (gamma36), 14 (gamma12) 14 (gamma26)
22	-	90	26 (gamma12), 26 (gamma26), 12 (gamma36) 11 (gamma13)
23	-	78	44 (chi2), 43 (chi3)
24	-	61	60 (chi1)

Koordinaten angeführt. Die C-N-Valenzschwingungen des Ethylen-
diamins treten um ca. 1090 und 1020 cm^{-1} auf. Bei der C-N-
Valenzschwingung (A_u) ist eine geringe Kopplung mit der C-C-
Valenzschwingung (etwa 13%) zu beobachten. Die C-C-Valenz-
schwingungen um 900 cm^{-1} koppeln ihrerseits schwach mit Ring-
deformationsschwingungen ($\leq 13\%$). In den A_u -Spezies der bisher
besprochenen Schwingungen traten Kopplungen im stärkeren Maße
auf als in den A_g -Spezies. Die Valenzschwingungen der Sulfit-
gruppe liegen zwischen 1061 und 1052 cm^{-1} (ν_{as}) und 958 und
952 cm^{-1} (ν_s). Der Bereich der Sulfit-Deformationsschwingungen
erstreckt sich von 649 bis 627 cm^{-1} (d_s) und 513 bis 507 cm^{-1} (d_{as}).
Nach der Symmetrieanalyse der Oktaedergerüstes $\text{Rh}_2\text{S}_2\text{N}_4$ (Punkt-
gruppe $\bar{1}-C_i$) sind 6 Valenzschwingungen zu erwarten. Die sym-
metrische Rh-S-Valenzschwingung wird durch eine sehr starke
RAMAN-Bande bei 266 cm^{-1} repräsentiert (Anteil der Koordinate
R1 an der PED: 71%). Für die asymmetrische Rh-S-Valenz-
schwingung bei 248 cm^{-1} (PED: 59%) ergibt sich ein Mischen
mehrerer kompatibler Normalschwingungen. Die Frequenzlagen 537
und 451 cm^{-1} entsprechen den beiden Rh-N-Valenzschwingungen
vom A_g -Typ. Von den beiden Rh-N-Valenzschwingungen (A_u)
konnte nur eine bei 529 cm^{-1} beobachtet werden; die zweite
sollte um 540 cm^{-1} auftreten. Der durchschnittliche Anteil in
diesen Frequenzen an der Potentialenergieverteilung, die stark
mit den Deformationsschwingungen der Sulfitgruppen und des
Chelatrings koppeln, beträgt etwa 65%. Für die Ringdeformation
allgemein (Deformation und Torsion; PED=50%) wurden 4 RAMAN-

aktive (349, 250, 230, 205 cm^{-1}) und 4 IR-aktive (237, 200, 180, 105 cm^{-1}) Banden bestimmt. Ihnen waren für die Normalkoordinatenanalyse keine Frequenzen zugeordnet, da sie zu weit in den Bereich der Gittermoden reichten.

Tabelle 4.10

Verteilung der Grundschrwingungen gemäß den Frequenznummern des

$(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ - Anions der Tabellen 4.8 und 4.9.

Grundschrwingungen	A_g - Spezies	A_u - Spezies
ν (CN)	1 / 4	1 / 4
ν (CC)	6	6
ν (SO_3)	2 / 3 / 5	2 / 3 / 5
d (SO_3)	7 / 10 / 11	8 / 11 / 12
ν (SO_3)	14 / 15	15 / 16
ν (RhN)	9 / 12	9 / 10
ν (RhS)	16	17
Gerüst	8 / 13 / 17	10 / 13 / 14
	18 / 19 / 20	18 / 19 / 20
	21	24

Schwingungsanalyse von fac - $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Zuordnung der Schwingungsspektren

fac - $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde durch RAMAN-, IR- und FIR-Festkörperspektren auch bei tiefen Temperaturen charakterisiert (Abbildungen 4.4 und 4.5). Die Daten der Schwingungsspektren sind in Tabelle 4.11 zusammengestellt. Die Zuordnung wurde durch eine Normalkoordinatenanalyse abgestützt. Ferner lagen IR-Daten ($2000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) anderer Autoren von $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3)$ (Lit.46) und $\text{Na}_3(\text{Co}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3)$ (Lit.47) vor. Eine Zuordnung entsprechend der Symmetriespezies der Einheitszellengruppe $R\bar{3}$ wurde erschwert, da durch Verzwillingung zusätzliche Symmetrieelemente ($1 + m$) im Festkörper auftreten und eine komplexe Aufspaltung bewirken. Der Vergleich mit der oben erwähnten Literaturstelle legt den Schluß nahe, daß dort gleichfalls verzwillingtes Material vorlag. Das Splitten der Valenz- und Deformationsmoden der Sulfitgruppe wurde erkannt, jedoch ausschließlich der Erniedrigung der lokalen Symmetrie C_{3v} des Liganden zugeschrieben. Im Vergleich der IR- und RAMAN-Moden treten die Zwillingsymmetrieelemente des Festkörpers deutlich hervor: Es ist ein Alternativverbot zu beobachten, daß sich aber nur auf Phasen-Gegenphasen-Schwingungen ganzer Einheiten der Zwillingsdomänen bezieht. Die Spektren wurden unter Nichtberücksichtigung der Zwillingsymmetrie in der Punktgruppe $3 - C_3$ diskutiert.

Die S-Koordination der Sulfitgruppe ist an der relativ hohen Frequenz ihrer asymmetrischen ($1088 - 1005 \text{ cm}^{-1}$) und symmet-

rischen ($980 - 958 \text{ cm}^{-1}$) Valenzschwingungen zu erkennen. Den symmetrischen und asymmetrischen Deformationsschwingungen der Sulfitgruppen werden die Frequenzlagen $674 - 640 \text{ cm}^{-1}$ und $535 - 521 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet. Neben intensitätsschwachen rocking-Moden der Sulfitgruppen bei $307 - 295 \text{ cm}^{-1}$ sind für die fac-Anordnung der Sulfit-Liganden höhersymmetrische Moden bei $345 - 335 \text{ cm}^{-1}$ mit mittlerer Intensität im RAMAN-Spektrum zu beobachten. Die Rh-S-Valenzschwingungen wurden dem Bereich $265 - 240 \text{ cm}^{-1}$ zugeordnet. Im RAMAN-Spektrum treten die höherfrequenten symmetrischen und niederfrequenten asymmetrischen Rh-S-Valenzschwingungen als intensive Banden in Erscheinung. Bei den Rh-N-Valenzschwingungen wird ein starker trans-Einfluß der Sulfitgruppe beobachtet. Gegenüber dem trans- $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ -Anion ($555 - 525 \text{ cm}^{-1}$) und dem (Lit.48) $(\text{Rh}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$ -Kation ($515 - 470 \text{ cm}^{-1}$) besitzen die Rh-N-Valenzschwingungen eine deutlich niedrigere Frequenzlage: $456 - 415 \text{ cm}^{-1}$. Dem Bereich $3320 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ sind die N-H-Valenzschwingungen zugeordnet. Die asymmetrischen und symmetrischen Deformationsschwingungen der NH_3 -Gruppen werden bei $1630 - 1625 \text{ cm}^{-1}$ und $1298 - 1140 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Zwischen 820 und 770 cm^{-1} liegt der Bereich der NH_3 -rocking-Moden. Im Bereich der Gitterschwingungen und Translationsschwingungen der Kationen (unterhalb 240 cm^{-1}) sind auch die verbleibenden Deformationsschwingungen des RhS_3N_3 -Gerüsts zu erwarten. Beobachtet wurden die N-Rh-N-Deformationsschwingungen um 205 cm^{-1} , die N-Rh-S-Deformationsschwingungen um 180 cm^{-1} und die S-Rh-S-Deformationsschwingungen um 130 cm^{-1} .

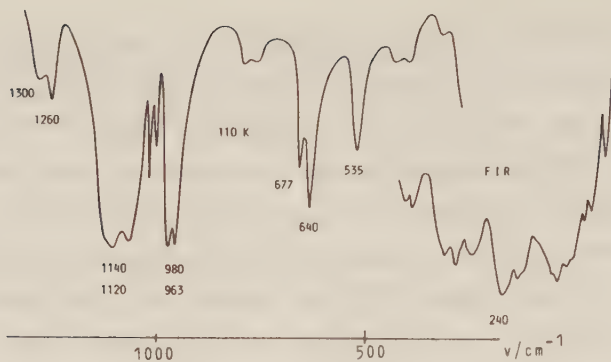


Abbildung 4.4

IR- und FIR-Spektrum von $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

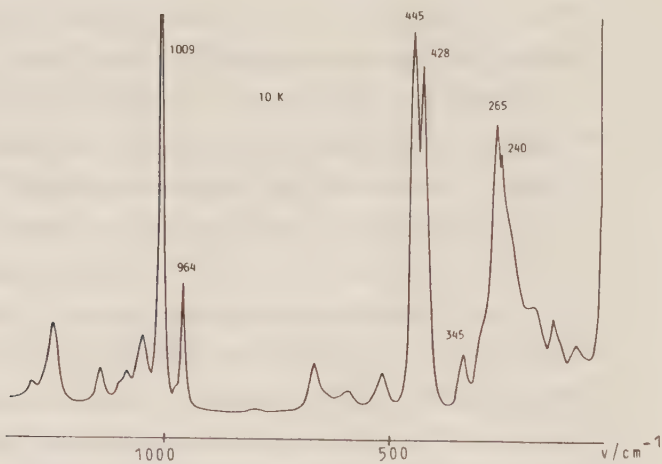


Abbildung 4.5

RAMAN-Spektrum von $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 4.11

Festkörperschwingungsspektren und Zuordnung der Schwingungsfrequenzen (cm^{-1})
 von $\text{fac-Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Zuordnung	R E	R E (10 K)	I R	I R (110 K)	F I R
v (OH)		3412 w, sh	3460 m		
	3344 w, sh	3358 m			
v (NH)	3322 m	3316 m	3320 st		
	3254 m	3256 m			
	3205 m	3208 m	3200 m		
d (H_2O) + (NH_2)	1625 w	1627 w	1630 st		
d (NH_2)	1298 w	1298 w	1285 m	1300 m	
	1252 m	1247 m	1255 m	1260 m	
	1145 w	1147 w		1140 st, sh	
			1110 st	1120 st	
v (SO_3)	1086 w	1088 w	1070 st	1075 st	
	1052 m	1050 m	1020 m	1025 m	
	1009 vst	1009 vst	1005 m	1010 m	
		980 w	973 vst	980 vst	
	962 st	964 st	958 vst	963 vst	
r (NH_2)			800 w	820 w	
			770 w	785 w	
d _s (SO_3)	670 m	674 m	670 st	677 st	
		641 w	640 vst	640 vst	
d _{as} (SO_3)	521 m	519 m	530 st	535 st	
v (RhN)		456 st			
	446 vst	445 vst	445 w	450 w	
	426 vst	428 vst	415 w	419 w	420 w
r (SO_3)	338 m	345 m	335 w		348 w
		307 w			
		297 w			295 m
v (RhS)	262 vst	265 vst			
	243 st	240 st			240 vst
d (NRhN)		201 w			210 m
d (SRhN)	182 m	188 m			155 vw
		163 w			143 w
d (SRhS)	136 m	132 m			125 vw
		112 w			115 vw
Libration	87 w	85 w			93 w
		78 w			80 w

Symmetrieanalyse

Eine Symmetrieanalyse wurde mit Hilfe des ADAMS-NEWTON-Tabellenwerkes (Lit.42) auf Basis der Strukturbestimmung von fac- $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durchgeführt. Für die Einheitszelle wurde die rhomboedrische Aufstellung ($a = 12.20 \text{ \AA}$; $\alpha = 49.39^\circ$; $Z = 2$) einer Teilstruktur der Raumgruppe $R\bar{3}$ gewählt. Die resultierende Faktorgruppe $3-C_3$ ergibt für die 50 Atome der Elementarzelle (ohne H-Atome) 150 Freiheitsgrade, die sich auf 66 externe und 84 interne Schwingungen der Anionen verteilen. Von den 66 externen Schwingungen entfallen auf die Anionen 12.

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{total}} &= 50 \text{ A} + 50 \text{ E} \\ \Gamma_{\text{intern}} &= 28 \text{ A} + 28 \text{ E} \quad (\text{Anionen}) \\ \Gamma_{\text{TA}} &= \text{A} + \text{E} \end{aligned}$$

Externe Schwingungen der Anionen:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{T}} &= \text{A} + \text{E} \\ \Gamma_{\text{R}} &= 2 \text{ A} + 2 \text{ E} \end{aligned}$$

Translationsschwingungen der H_2O -Moleküle und Na^+ -Ionen:

$$\Gamma_{\text{T}} = 18 \text{ A} + 18 \text{ E}$$

Eine Punktgruppenanalyse (Tabelle 4.12) des Anions ohne H-Atome in $3-C_3$ führt zu 42 internen Schwingungen, die sich in 14 A- und 14 E-Moden aufteilen. In einer anschließenden Normalkoordinatenanalyse in der Punktgruppe $3-C_3$ wurden alle Valenz- und Deformationsschwingungen einbezogen.

Tabelle 4.12

Punktgruppenanalyse des $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3)^{3-}$ -Anions in 3-C₃

	TOTAL	v(RhS)	v(RhN)	v(SO)	d(SO)	r(SO ₂)	Gerüstdef.
A	14	1	1	3	3	2	4
E	14	1	1	3	3	2	4

Normalkoordinatenanalyse

Eine Normalkoordinatenanalyse des $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3)^{3-}$ -Anions wurde durchgeführt, um die Zuordnung der Grundschrwingungen in Tabelle 4.11 zu stützen und weitere Aussagen zum trans-Einfluß der Sulfitgruppe zu erhalten. Die Normalkoordinatenanalyse wurde mittels eines ALGOL-Programmsystems zur Schwingungsanalyse mehratomiger Moleküle (Lit.38) nach der WILSON-F G-Matrixmethode (Lit,36,37) durchgeführt. Die Aufstellung und Lösung der unblockten (42*42)-Säkulargleichung erfolgte in kartesischen Koordinaten. Die benötigten geometrischen Daten sind der Strukturbestimmung von fac-Na₃(Rh(SO₃)₃(NH₃)₃).6H₂O entnommen. Bei Aufstellen der G-Matrix für die kinetische Energie wurde die Realstruktur des Anions zugrunde gelegt; es wurde die WILSON-Vektormethode angewandt. Die verwendeten Bindungslängen und -winkel, sowie kartesischen Koordinaten des Anions sind in Tabelle 4.13 a und 4.13 b enthalten. Der Ursprung des kartesischen Koordinatensystems wurde im zentralen Rh-Atom fixiert und die Z-Achse parallel der C₃-Achse gewählt. Ferner wurden die NH₃-Gruppen des Anions als Punktmassen eingesetzt. Die korrespondierenden inneren Koordinaten zu den Valenz- und Deformations-

schwingungen des $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3)^{3-}$ -Anions, sowie die Nummerierung der Atome sind in Abbildung 4.6 wiedergegeben.

Tabelle 4.14 enthält die Einheitsvektoren in kartesischen Koordinaten.

Das Schwingungssystem wurde mit 15 Valenzkoordinaten (D1 - D3, R1 - R3, A1 - A9), 30 Deformationskoordinaten ($\alpha 1 - \alpha 9$, $\beta 1 - \beta 9$, $\gamma 12 - \gamma 56$) und mit 3 Torsionskoordinaten ($\chi 1 - \chi 3$) beschrieben. Die inneren Koordinaten verteilen sich auf die einzelnen Strukturelemente wie folgt. Das Oktaedergerüst wurde mit den Koordinaten D, R und γ , die Sulfit-Liganden mit den Koordinaten A, α und β beschrieben. Die Rh-S-Bindungen legen die Basis der Torsionskoordinaten χ fest. Es wurden die Torsionsbewegungen 012 - S1 - Rh - N3 ($\chi 1$), 022 - S2 - Rh - N1 ($\chi 2$) und 032 - S3 - Rh - N2 ($\chi 3$) berücksichtigt. Die Normalenvektoren n11 und n12 definieren die Ebenen 012 - S1 - Rh und S1 - Rh - N3. Entsprechend definieren die Vektoren n21 und n22, bzw. n31 und n32 die ($\chi 2$)-Ebenen bzw. ($\chi 3$)-Ebenen. Die 48 inneren Koordinaten erzeugen in einem 16-Körperproblem 6 redundante Linearkombinationen. Eliminiert wurden 3 Deformationskoordinaten der Sulfitgruppen ($\alpha 1$, $\alpha 4$, $\alpha 7$) sowie 3 Deformationskoordinaten des Oktaedergerüsts ($\gamma 15$, $\gamma 26$, $\gamma 34$). Die verbleibenden 42 Normalschwingungen des Anions klassifizieren sich nach den irreduziblen Darstellungen von $3 - C_3$ wie folgt.

$$\overline{C_3} = 14 A + 14 E$$

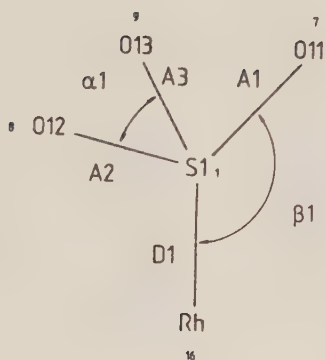
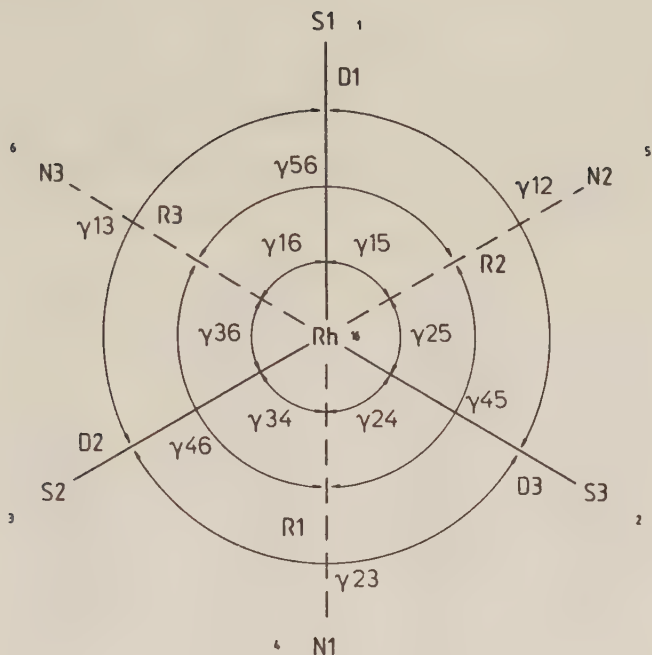


Abbildung 4.6

Notation der Atome und internen Koordinaten im
 $[Rh(SO_3)_3(NH_3)_3]^{3-}$ - Anion

Tabelle 4.13 a

Kartesische Atomkoordinaten des $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3)^{3-}$ - Anions

Atom	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
Rh	0.0	0.0	0.0
S 1	-0.234554	1.925317	1.219040
N 1	0.109119	-1.725719	-1.257536
O 11	0.181524	1.810504	2.627352
O 12	0.559870	2.988656	0.558192
O 13	-1.653606	2.337758	1.161296
S 2	1.784650	-0.759529	1.219040
N 2	-1.549076	0.768360	-1.257536
O 21	1.477180	-1.062456	2.627352
O 22	2.308317	-1.979190	0.558192
O 23	2.851361	0.263186	1.161296
S 3	-1.550096	-1.165788	1.219040
N 3	1.439957	0.957359	-1.257536
O 31	-1.658704	-0.748048	2.627352
O 32	-2.868187	-1.009466	0.558192
O 33	-1.197755	-2.600944	1.161296

Tabelle 4.13 b

Bindungswinkel (°) und Bindungsabstände (Å) des $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3)^{3-}$ - Anions

alpha (1), alpha (4), alpha (7)	107.259	Rh - S	2.29083
alpha (2), alpha (5), alpha (8)	109.276	Rh - N	2.13809
alpha (3), alpha (6), alpha (9)	109.310	S - O 1	1.47297
beta (1), beta (4), beta (7)	114.478	S - O 2	1.48274
beta (2), beta (5), beta (8)	108.101	S - O 3	1.47890
beta (3), beta (6), beta (9)	108.171		
gamma (16), (24), (35)	90.322		
gamma (12), (13), (23)	94.315		
gamma (15), (26), (34)	86.375		
gamma (45), (46), (56)	88.917		
chi (1), chi (2), chi (3)	5.677		

Tabelle 4.14

Vektorkomponenten der kartesischen Einheitsvektoren für das

$(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3)^{3-}$ - Anion

Vektor	X	Y	Z
D 1	-0.102388	0.840444	0.532138
D 2	0.779040	-0.331551	0.532138
D 3	-0.676652	-0.508893	0.532138
R 1	0.051036	-0.807133	-0.588160
R 2	-0.724516	0.359368	-0.588160
R 3	0.673480	0.447765	-0.588160
A 1	0.282475	-0.077947	0.956103
A 2	0.535781	0.717144	-0.445694
A 3	-0.959531	0.278883	-0.039045
A 4	-0.208742	-0.205657	0.956103
A 5	0.353174	-0.822572	-0.445694
A 6	0.721285	0.691537	-0.039045
A 7	-0.073733	0.283604	0.956103
A 8	-0.888955	0.105428	-0.445694
A 9	0.238246	-0.970420	-0.039045
n 11	0.732599	-0.298168	0.611877
n 12	-0.795572	0.251944	-0.550989
n 21	-0.624521	-0.485366	0.611877
n 22	0.615976	0.563014	-0.550989
n 31	-0.108079	0.783534	0.611877
n 32	0.179596	-0.814958	-0.550989

Die Lösung des Schwingungsproblems erfolgte in internen Koordinaten. Die Säkulargleichung wurde nicht nach den Symmetrierassen A und E faktorisiert. Die Matrix der potentiellen Energie wurde für das Allgemeine Valenzkraftfeld (GVFF) aufgestellt. Für Wechselwirkungen der Sulfitgruppen untereinander wurden keine Kopplungskraftkonstanten eingesetzt. Die in die Normalkoordinatenanalyse eingebrachten Startwerte der internen Kraftkonstanten sind in Tabelle 4.15 zusammengefaßt. Sie entsprechen weitgehend dem Startsatz der Normalkoordinatenanalyse des $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ -Anions (vergleiche Tabelle 4.6); mit Ausnahme des Startwertes für die Rh-S-Valenzkraftkonstante. Dieser wurde von 2.00 auf 3.00 Ncm^{-1} erhöht. Auf eine Bindungslängenkorrektur der internen Kraftkonstanten wurde verzichtet.

Nach Lösen der Säkulargleichung und unter Berücksichtigung der Jacobi-Elemente wurden einzelne Diagonalelemente der F-Matrix manuell variiert, bis eine ausreichende Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Frequenzen ($\Delta \pm 10 \text{ cm}^{-1}$) vorlag. Über mehrere least-squares-Iterationen der ungeblockten (42×42) -Säkulargleichung konnten 13 interne Kraftkonstanten verfeinert werden. Während den einzelnen Iterationsschritten trat das Problem auf, daß die höherfrequenten totalsymmetrischen Rh-N- und Rh-S-Valenzschwingungen mit ihren niederfrequenten Moden häufig die Position wechselten. Das resultierende Kraftfeld gibt die Schwingungen des Anions zufriedenstellend wieder. Tabelle 4.16 enthält einige zur Diskussion ausgewählte internen Kraftkonstanten. Das Oktaederge-

rüst wird durch die Kraftkonstanten $K(D)$ und $K(R)$ beschrieben. Die Kraftkonstante $K(D)$ beschreibt die Rh-S-Bindung. Ihr Wert (2.814 Ncm^{-1}) weicht nur geringfügig vom ermittelten Wert im $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ -Anion (2.830 Ncm^{-1}) ab. Der erwartungsgemäß starke trans-Einfluß der Sulfitgruppe auf die Rh-N-Bindung macht sich im deutlich niedrigeren Wert der Kraftkonstante $K(R) = 1.258 \text{ Ncm}^{-1}$, gegenüber 2.019 Ncm^{-1} im $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ -Anion, bemerkbar. Die Wechselwirkungskraftkonstanten des Oktaedergerüsts bewegen sich zwischen 0.400 und 0.170 Ncm^{-1} .

Die internen Kraftkonstanten der Sulfitgruppe konnten ähnlich wie im $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ -Anion durch die Startwerte gut beschrieben werden. Die interne Kraftkonstante $K(A)$ für die S-O-Bindung lag mit 5.617 Ncm^{-1} etwas niedriger als im vergleichbaren Ethylendiamin-Komplex (5.835 Ncm^{-1}). Die Berücksichtigung der realen Geometrie der Sulfitgruppe führte zu einer höheren Wechselwirkungskraftkonstante $F(AA) = 0.248 \text{ Ncm}^{-1}$, gegenüber 0.026 Ncm^{-1} im $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ -Anion, dessen Berechnung eine gemittelte Sulfitgeometrie zu Grunde lag. Die Deformationskraftkonstanten $h(\alpha)$ und $h(\beta)$ lagen mit $0.833 \cdot 10^4 \text{ Ncm}^{-1}$ bzw. $0.617 \cdot 10^4 \text{ Ncm}^{-1}$ gegenüber dem Ethylendiamin-Komplex um etwa 0.1 Einheiten höher. Im Na_2SO_4 war $h(\alpha)$ mit $0.92 \cdot 10^4 \text{ Ncm}^{-1}$ bestimmt (Lit.10).

Ergänzend zum letzten Satz der Jacobi-Elemente, lieferte eine anschließende Berechnung der potentiellen Energieverteilung der Normalschwingungen (PED) die qualitative Beschreibung der Schwingungsmoden. In Tabelle 4.17 und 4.18 werden beobachtete

Tabelle 4.15

Startwerte der Valenzkraftkonstanten für das $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3)^{3-}$ -Anion in Einheiten von N/cm (stretching) und 10^{-4} Ncm (bending und torsional)

* Literaturwerte (Lit.40); ** RhSO_3 -Verfeinerung; *** Schätzwerte

TYP	SYMBOL	KOORDINATEN	GRUPPE	ZENTRALE ATOME	WERTE
stretch	K(A)	S - O	SO_3		5.886 **
	K(D)	Rh - S	RhS_3		3.000 ***
	K(R)	Rh - N	RhN_3		1.607 *
stretch-stretch	F(AA)	S - O / S - O	SO_3	S	0.038 **
	F(DA)	Rh - S / S - O	RhSO_3	S	-0.316 **
	F(DD)	Rh - S / Rh - S	fac- RhS_3	Rh	-0.150 ***
	F(DR)	Rh - S / Rh - N	cis- RhS_3N_3	Rh	0.100 ***
	F(RD)	Rh - S / Rh - N	trans- RhS_3N_3	Rh	0.250 ***
	F(RR)	Rh - N / Rh - N	fac- RhN_3	Rh	0.050 ***
	H(alpha)	O - S - O	SO_3		1.668 **
bend	H(beta)	Rh - S - O	RhSO_3		1.800 **
	H(1)	S - Rh - S	RhS_3		1.400 ***
	H(2)	N - Rh - N	RhN_3		1.100 ***
	H(3)	S - Rh - N	RhS_3N_3		1.205 ***
	F(alpha, alpha)	O - S - O / O - S - O	SO_3	S - O	-0.107 **
bend-bend	F(beta, beta)	Rh - S - O / Rh - S - O	RhSO_3	Rh - S	0.543 **
	F(11)	S - Rh - S / S - Rh - S	RhS_3	Rh - S	0.200 ***
	F(22)	N - Rh - N / N - Rh - N	RhN_3	Rh - N	0.200 *
	F(33)	S - Rh - N / S - Rh - N	RhS_3N_3	Rh - S	0.200 ***
	F(44)	S - Rh - N / S - Rh - N	RhS_3N_3	Rh - N	0.200 ***
	H(chi)	Rh - S	$\text{RhN}_3\text{-SO}_3$		0.340 ***
torsion					

Tabelle 4.16

Ermittelte Kraftkonstanten im $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3)^{3-}$ - Anion

Sulfitgruppe :

K (A) / Ncm^{-1}	S - O	5.617
F (AA) / Ncm^{-1}	S - O / S - O	0.248
H (alpha) / Ncm^{-1}	O - S - O	1.821
h (alpha) / 10^{-4} Ncm	O - S - O	0.833
H (beta) / Ncm^{-1}	Rh - S - O	2.089
h (beta) / 10^{-4} Ncm	Rh - S - O	0.617

Koordination um das Zentralatom :

K (D) / Ncm^{-1}	Rh - S	2.814
K (R) / Ncm^{-1}	Rh - N	1.258
F (DD) / Ncm^{-1}	Rh - S / Rh - S	0.400
F (RR) / Ncm^{-1}	Rh - N / Rh - N	0.173
F (RD) / Ncm^{-1}	Rh - S / Rh - N	0.167

Tabelle 4.17

Berechnete ($v_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$) und experimentelle ($v_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$) Grundschrwingungen und potentielle Energieverteilung (PED / %) der Symmetriespezies A für das $\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3^{3-}$ Anion

Nr.	v_{exp}	v_{ber}	PED in %
1	1088	1074	19 (A1), 19 (A4), 19 (A7)
6	1010	1012	10 (A2), 10 (A5), 10 (A8), 16 (A3), 16 (A6) 16 (A9)
7	964	974	14 (A2), 14 (A5), 14 (A8)
10	674	666	9 (A1), 9 (A4), 9 (A7), 9 (alpha 2), 9 (alpha 5) 9 (alpha 8)
13	535	547	24 (alpha 2), 24 (alpha 5), 24 (alpha 8)
18	519	518	19 (alpha 3), 19 (alpha 6), 19 (alpha 9)
19	446	446	12 (R1), 12 (R2), 12 (R3), 11 (beta 1), 11 (beta 4) 11 (beta 7)
22	345	372	8 (R1), 8 (R2), 8 (R3), 20 (beta 1), 20 (beta 4) 20 (beta 7)
25	327	328	15 (gamma 45), 15 (gamma 56), 15 (gamma 46)
28	297	289	10 (beta 2), 10 (beta 5), 10 (beta 8) 18 (beta 3), 18 (beta 6), 18 (beta 9)
29	265	268	9 (D1), 9 (D2), 9 (D3), 14 (beta 2), 14 (beta 5) 14 (beta 8)
36	163	152	28 (gamma 24), 28 (gamma 35), 28 (gamma 16)
37	132	139	19 (gamma 12), 19 (gamma 23), 19 (gamma 13)
42	-	71	21 (chi 1), 21 (chi 2), 21 (chi 3)

Anmerkung: PED-Werte unter 9 % wurden nicht berücksichtigt.

Tabelle 4.18

Berechnete ($v_{\text{ber}} / \text{cm}^{-1}$) und experimentelle ($v_{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$) Grundschnwingungen und potentielle Energieverteilung (PED / %) der Symmetriespezies E für das $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3)^{3-}$ -Anion

Nr.	v_{exp}	v_{ber}	PED in %
2	1050	1057	41 (A7)
3	1050	1057	33 (A4)
4	1020	1018	17 (A2), 30 (A3)
5	1020	1018	18 (A5), 29 (A6), 10 (A8), 16 (A9)
8	964	960	25 (A2), 13 (A3), 18 (A8)
9	964	960	27 (A5), 15 (A6), 11 (A8)
11	641	645	13 (A7), 13 (alpha 5), 20 (alpha 8)
12	641	645	11 (A1), 8 (A4), 20 (alpha 2), 10 (alpha 5)
14	535	542	22 (alpha 2), 30 (alpha 8)
15	535	542	14 (alpha 2), 39 (alpha 5)
16	519	520	23 (alpha 3), 25 (alpha 9)
17	519	520	35 (alpha 6)
20	426	428	13 (R1), 13 (beta 1), 15 (beta 7)
21	426	428	10 (R2), 9 (R3), 16 (beta 4)
23	345	345	10 (R2), 12 (R3), 28 (beta 4), 18 (beta 7)
24	345	345	10 (R1), 20 (beta 1)
26	307	304	10 (R3), 22 (beta 2), 23 (beta 3), 10 (beta 9)
27	307	304	12 (R2), 19 (beta 5), 20 (beta 6), 14 (beta 8), 14 (gamma 24)
30	240	249	11 (D2), 9 (D3), 11 (beta 3), 13 (beta 4)
31	240	249	13 (D1), 11 (beta 1), 10 (beta 5), 14 (beta 6)
32	210	217	21 (gamma 45), 40 (gamma 46)
33	210	217	22 (gamma 45), 11 (gamma 35), 40 (gamma 56)
34	188	187	16 (gamma 24), 34 (gamma 16)
35	188	187	20 (gamma 24), 33 (gamma 35)
38	112	104	24 (gamma 12), 43 (gamma 13)
39	112	104	22 (gamma 12), 43 (gamma 23)
40	-	73	33 (chi 2), 29 (chi 3), 13 (gamma 46)
41	-	73	42 (chi 1), 12 (chi 3), 12 (gamma 56)

und berechnete Frequenzen beider Symmetriespezies angeführt, ergänzt um die prozentuale PED.

Die symmetrischen S-O-Valenzschwingungen treten bei 1088, 1010 und 964 cm^{-1} auf. Der Bereich der $\nu(\text{SO}_3)$ -Schwingungen erstreckt sich von 1088 bis 960 cm^{-1} . Die Deformationsschwingungen der Sulfitgruppen liegen zwischen 674 und 519 cm^{-1} .

Eine nähere Betrachtung erfordern die beiden $\nu(\text{SO}_3)$ -Moden des Anions. In trans- und mono-Sulfito-Komplexen liegt die beobachtete Frequenz der $\nu(\text{SO}_3)$ -Schwingung etwa lagekonstant bei 300 cm^{-1} . Charakteristisch für cis-, besonders für fac-orientierte, S-gebundene Sulfit-Liganden, ist ein shift der symmetrischen Spezies zu höheren Frequenzen. Im

fac- $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3)^{3-}$ -Anion ist neben der niedersymmetrischen rocking-Spezies (a_2 -Typ in pseudo- C_{3v} -Symmetrie) im Bereich 307 - 297 cm^{-1} , die totalsymmetrische Mode (a_1 -Typ in pseudo- C_{3v} -Symmetrie) bei 345 cm^{-1} zu beobachten. Diese höherfrequente $\nu(\text{SO}_3)$ -Mode ist durch hohe Anteile an Rh-N-Valenzschwingungen ausgezeichnet. In gleicher Weise enthalten die Rh-N- und Rh-S-Valenzschwingungen hohe Anteile an $\nu(\text{SO}_3)$ -Moden (etwa 55%). Bei den Rh-N- und Rh-S-Valenzschwingungen entsprechen jeweils die höherfrequenten Moden der Rasse A. Die noch fehlenden Deformationsschwingungen des Oktaedergerüsts konnten unschwer zugeordnet werden. Der Bereich der $\delta(\text{NRhN})$ -Schwingungen erstreckt sich von 327 bis 210 cm^{-1} . Die Schwingungen $\delta(\text{NRhS})$ und $\delta(\text{SRhS})$ treten zwischen 163 - 158 cm^{-1} und 132 - 112 cm^{-1} auf. Den Torsionsschwingungen der Sulfitgruppen wurden keine experimentellen Frequenzen zugeordnet.

Tabelle 4.19

Verteilung der Grundschrwingungen gemäß den Frequenznummern des

$(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3)^{3-}$ - Anions der Tabellen 4.17 und 4.18

Grundschrwingungen	A - Spezies	E - Spezies
ν (RhS)	29	30 / 31
ν (RhN)	19	20 / 21
ν (SO_3)	1	2 / 3
	6	4 / 5
	7	8 / 9
d_s (SO_3)	10	11 / 12
d_{as} (SO_3)	13	14 / 15
	18	16 / 17
r (SO_3)	22	23 / 24
	28	26 / 27
d (NRhN)	25	32 / 33
d (NRhS)	36	34 / 35
d (SRhS)	37	38 / 39
t (SO_3)	42	40 / 41

Schwingungsanalyse von $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)$ wasserfrei

Zuordnung und Charakterisierung

Der wasserfreie Ethylendiamin-Komplex wurde durch RAMAN-, IR- und FIR-Festkörperspektren charakterisiert. Gegenüber $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zeigt das IR-Spektrum keine erwähnenswerten Unterschiede. Neben dem Fehlen von OH-Banden sind, bei vergleichbaren Intensitäten, einzelne Frequenzen geringfügig verschoben: maximaler shift $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$. Ebenso ist das FIR-Spektrum der Substanz, welches im Bereich der Gerüst- und Gitterschwingungen Unterschiede aufweisen sollte, durch intensive Kationen-Translationsmoden nicht aussagekräftig. Dagegen zeigt das RAMAN-Spektrum von $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)$ charakteristische Unterschiede. Die Zuordnung der Schwingungsmoden wurden nur für den RAMAN-Effekt durchgeführt (Abbildung 4.7 und Tabelle 4.20). Ergebnisse der IR- und FIR-Messungen wurden nicht angeführt.

Ein Vergleich der IR- und RAMAN-Spektren läßt erkennen, daß die Zentrosymmetrie des Anions erhalten geblieben ist (Alternativverbot). Die Zuordnung der Schwingungsmoden ist in Anlehnung an $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ problemlos. Die Frequenzen der Ethylendiamin-Liganden zeigen keine Änderung. Für Rh-N- und S-O-Valenzschwingungen ist ein geringer shift von maximal $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Die Rh-N-Valenzschwingungen wurden bei 545 und 447 cm^{-1} , gegenüber 537 und 451 cm^{-1} im $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ beobachtet. Die asymmetrische und symmetrische SO_3 -Valenzschwingung konnte bei 1056 bzw. 978 cm^{-1} , gegenüber 1052 bzw.

985 cm^{-1} bestimmt werden. Charakteristische Änderungen finden wir in Bereichen der Rh-S-Valenz- und SO_3 -Deformationsschwingungen. Gegenüber $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ erfahren diese Schwingungsmoden eine im RAMAN-Spektrum beobachtbare Aufspaltung. Für die SO_3 -Deformationsschwingungen gelten folgende Frequenzen (Vergleichswerte in Klammern): symmetrische Deformation bei 658 und 643 cm^{-1} (644 cm^{-1}); asymmetrische Deformation bei 518 und 495 cm^{-1} (508 cm^{-1}). Die Rh-S-Valenzschwingung ist neben einer Aufspaltung in drei Moden (279 , 274 und 264 cm^{-1}) zusätzlich um 10 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben. Die beobachtete Festkörperaufspaltung der Rh-S-Valenzschwingung von etwa 47 cm^{-1} blieb erhalten. Der Entzug des Kristallwassers läßt eine veränderte Anionengeometrie erkennen. Das RAMAN-Spektrum zeigt, daß hierbei die Sulfit-Liganden am stärksten betroffen sind. Ihre Abweichung von der idealen Tetraedergeometrie sollte zunehmen. Gleichzeitig wird für die Rh-S-Bindung ein kürzerer Bindungsabstand erwartet.

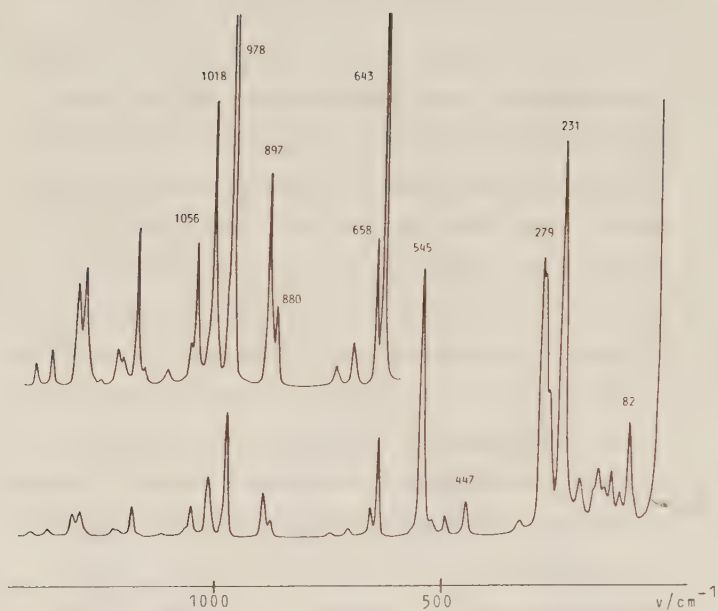


Abbildung 4.7

RAMAN - Spektrum von $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)$ wasserfrei

Tabelle 4.20

Raman-Festkörperschwingungsspektrum und Zuordnung der Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) von $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)$.

Zuordnung	R E	Zuordnung	R E
v (NH)	3247 vw	v (CC)	897 m
	3207 w,br	r (CH ₂)	880 w
	3129 vw		750 vw
v (CH)	2998 vw	r (NH ₂)	708 w
	2979 w	d _s (SO ₃)	658 m
	2939 m		643 st
	2890 w	v (RhN)	545 vst
d (NH ₂)	1569 w	d _{as} (SO ₃)	518 vw
d (CH ₂)	1464 m		495 w
	1412 w	v (RhN)	447 m
w (CH ₂)	1376 w	r (SO ₃)	327 w
	1321 m	v (RhS)	279 vst
	1305 m		274 w,sh
t (CH ₂)	1232 w		264 w,sh
	1220 vw	v (RhS)#	231 vst
w (NH ₂)	1189 m	d (Gerüst+Ring)	193 m
	1175 vw		162 w,sh
(?)	1123 vw		149 m
v (CN)	1071 w,sh		139 w
v _{as} (SO ₃)	1056 m		121 m
v (CN) + (CC)	1018 m		103 w
v _s (SO ₃)	978 st	Libration	82 m

Schwingungsanalyse von $\text{fac-K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$

Zuordnung und Charakterisierung

Die an Luft leicht verwitternden Kristalle der Verbindung wurden durch IR- und RAMAN-Festkörperspektren charakterisiert. FIR- und Tieftemperaturmessungen wurden nicht vorgenommen. Die ermittelten und zugeordneten Frequenzen sind in Tabelle 4.21 enthalten. Die Spektren werden in den Abbildungen 4.8 und 4.9 dargestellt. $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ wurde bereits in den fünfziger Jahren durch IR-Spektroskopie im Bereich von 2000 bis 400 cm^{-1} beschrieben (Lit.46,49,50). In diesen Arbeiten werden fac angeordnete und über Schwefel koordinierte Sulfitgruppen vorgeschlagen. Durch die vorangegangene Strukturbestimmung und Normalkoordinatenanalyse von $\text{fac-Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ konnten ausreichende Erkenntnisse gesammelt werden, die diesen Strukturvorschlag bestätigen: Bei S-Koordination der Sulfitgruppe werden die Frequenzen der asymmetrischen Valenz- und Deformationsschwingungen gegenüber dem freien Ion (1010 und 496 cm^{-1}) zu höheren Werten verschoben. Durch Symmetrieeerniedrigung des Liganden ist gleichzeitig eine Aufspaltung dieser Schwingungsmoden zu erwarten. So auch im Falle des $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$. Wir können die asymmetrischen SO_3 -Valenzschwingungen bei 1073 , 1047 und 1004 cm^{-1} , und die asymmetrischen SO_3 -Deformationsschwingungen bei 529 und 511 cm^{-1} , gegenüber 1086 , 1052 und 1009 cm^{-1} bzw. 521 cm^{-1} im Natrium-Komplex erkennen. Ergänzend für die S-Koordination der Sulfitgruppen werden intensive RAMAN-Banden

der Rh-S-Valenzschwingungen bei 264 und 237 cm^{-1} beobachtet. Die Vergleichswerte im $\text{fac-Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ betragen 262 und 243 cm^{-1} . Die fac-Anordnung der Liganden setzt die Rh-N-Bindung dem starken trans-Einfluß der Sulfitgruppe aus. Wir finden auch hier Rh-N-Valenzschwingungen als intensive RAMAN-Banden bei 443 und 426 cm^{-1} — nahezu identisch mit den Frequenzen im $\text{fac-Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (440 und 426 cm^{-1}). Bei 330 cm^{-1} ist mit mittlerer RAMAN-Intensität die höhersymmetrische SO_3 -rocking-Mode zu erkennen, welche zusätzlich für fac-orientierte Sulfit-Liganden spricht.

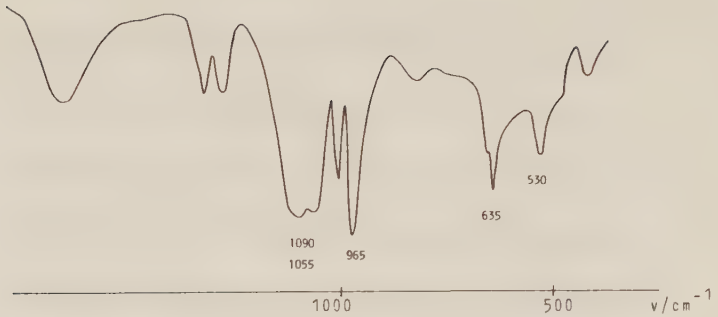


Abbildung 4.8

IR - Spektrum von $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$

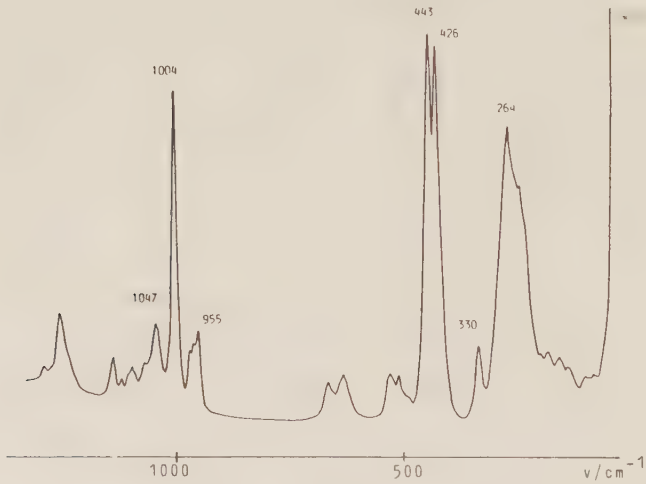


Abbildung 4.9

RAMAN - Spektrum von $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 4.21

Festkörperschwingungsspektren und Zuordnung der Schwingungsfrequenzen (cm^{-1})

von $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$

Zuordnung	R E	I R
v (OH)		3450 m
	3355 w	3340 st
v (NH)	3312 w	3220 m
	3251 m	
d (H_2O) + (NH_2)	1640 w	1643 m,br
d (NH_2)	1292 w	1330 w
	1259 m	1270 w
	1142 m	
	1123 vw	
(?)	1102 w	
ν_{as} (SO_3)	1073 w	1090 st
	1047 m	1055 st
	1004 st	1003 m
ν_{s} (SO_3)	972 w,sh	
	961 w,sh	
	955 m	965 st
r (NH_2)		820 w
d_{s} (SO_3)	670 m	660 m,sh
	635 m	635 m
d_{as} (SO_3)	529 m	530 m
	511 m	
v (RhN)	443 vst	
	426 vst	420 m
r (SO_3)	330 m	
v (RhS)	264 st	
	237 m,sh	
d (Gerüst)	176 w	
	151 w	
	131 w	

Schwingungsanalysen der polymeren Rhodiumsulfite



Spektroskopische Arbeiten an polymeren Rhodiumsulfiten beziehen sich weitgehend auf die Verbindung $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Lit.46,50,51,52). Die für beide Verbindungen beobachteten verbreiterten Banden der Sulfit-Schwingungen und die geringe Löslichkeit der Substanzen wurde schon früh, auch hinsichtlich gewonnener Erfahrung bei Kobalt-Komplexen mit zweizähni- gem Sulfit, verbrückenden Sulfitgruppen zugeschrieben. Die Sulfite von Rh(II) und Rh(III) wurden durch RAMAN-, IR- und FIR-Spektren charakterisiert. Da sich beide Substanzen als röntgenamorph erwiesen, konnte die Koordination der Sulfit-Liganden nicht röntgenographisch geklärt werden. Durchgeführte XPS-Messungen bestätigten jedoch die erwartete S/O-Koordination der Liganden. Mit Berücksichtigung der ermittelten Stöchiometrie sind für beide Verbindungen zweizählige Sulfit-Liganden der lokalen Symmetrie C_s oder C_1 zu erwarten. In den bisher betrachteten Rhodiumsulfit-Komplexen mit S-Koordination blieb die lokale Symmetrie C_{3v} des Liganden erhalten. Bei Symmetrierniedrigung auf C_s oder C_1 , wie im Falle der polymeren Sulfite, sollte bei Verlust der Entartung der E-Rassen eine Aufspaltung der Valenz- und Deformationsmoden des Liganden zu beobachten sein. Daneben wäre bei zusätzlicher O-Koordination eine geringe Frequenzerniedrigung im S-O-Valenzschwingungsbereich zu erwarten, die von einer Schwächung der S-O-Bindung herrührt.

Für beide Rhodiumsulfite waren keine einheitlichen Frequenzerniedrigungen der Ligandenmoden erkennbar. Gegenüber S-gebundenen Rhodiumsulfiten waren nur die Frequenzen der symmetrischen S-O-Valenzschwingungen geringfügig erniedrigt. Die Aufspaltung der Sulfit-Moden äußerte sich in Verbreiterung der Banden, die im RAMAN-Effekt zusätzlich eine geringe Streuintensität aufwiesen. Neben Symmetrierniedrigung tragen auch Störungen der Periodizität zu verbreiterten Sulfit-Schwingungsbanden bei, die auf unterschiedliche SO_3 -Gruppen im polymeren Aufbau zurückzuführen sind.

Zuordnung und Charakterisierung von $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Schwingungsspektren der Verbindung werden in den Abbildungen 4.10 und 4.11 wiedergegeben. Ihre Zuordnung ist in Tabelle 4.22 zusammengefaßt. Der S-O-Valenzschwingungsbereich wird im RAMAN- wie im IR-Spektrum durch verbreiterte Banden (Halbwertsbreite bis 80 cm^{-1}) gekennzeichnet, denen asymmetrische (IR: $1120, 1030 \text{ cm}^{-1}$; RE: $1101, 1028 \text{ cm}^{-1}$) und symmetrische (IR: 975 cm^{-1} ; RE: 960 cm^{-1}) Schwingungsmoden zugeordnet werden. Die symmetrischen (IR: $670, 645 \text{ cm}^{-1}$; RE: $676, 642 \text{ cm}^{-1}$) und asymmetrischen (IR: 525 cm^{-1} ; RE: 548 cm^{-1}) SO_3 -Deformationsschwingungen sind gleichfalls durch verbreiterte Schwingungsbanden zu erkennen. Bei 251 cm^{-1} tritt im RAMAN-Spektrum die Rh-S-Valenzschwingung als intensivste Bande auf. Die Rh-O-Valenzschwingung ist bei 345 cm^{-1} als ausgeprägte Schulter der Rh-S-Valenzschwingung zu erkennen. Gerüst- und Kationentranslations-Moden wurden nicht zugeordnet.

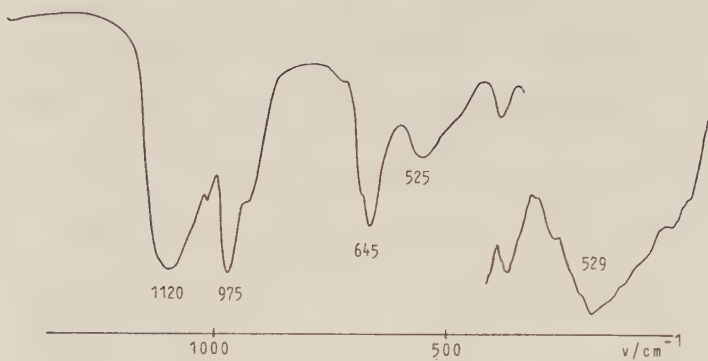


Abbildung 4.10

IR- und FIR-Spektrum von $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

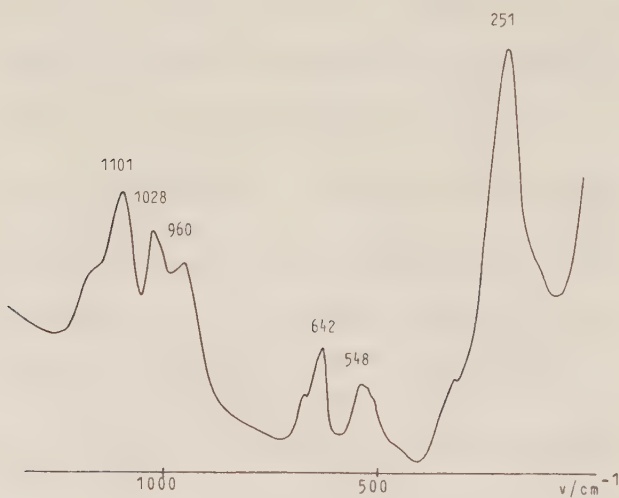


Abbildung 4.11

RAMAN-Spektrum von $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Zuordnung und Charakterisierung von $K_3(Rh(SO_3)_3) \cdot 2H_2O$

Die Schwingungsdaten der Verbindung sind in Tabelle 4.22 und in den Abbildungen 4.12 und 4.13 enthalten. Die Spektren des polymeren Rhodium(III)-sulfit unterscheiden sich geringfügig von denen des Rhodium(II)-sulfit. Gemeinsam sind ihnen drei dominierende Banden im SO_3 -Valenzschwingungsbereich. Für $K_3(Rh(SO_3)_3) \cdot 2H_2O$ ist jedoch eine stärkere Verbreiterung und Aufspaltung dieses Bereiches zu beobachten. Gegenüber $1120-960\text{ cm}^{-1}$ im $Na_2(Rh(SO_3)_2) \cdot 2H_2O$ erstreckt er sich hier von $1173-944\text{ cm}^{-1}$. Die symmetrische SO_3 -Valenzschwingung ist etwa um 30 cm^{-1} nach tieferen Frequenzen verschoben: 945 cm^{-1} (IR); 944 cm^{-1} (RE). Die SO_3 -Deformationsmoden zeigen eine ausgeprägte Aufspaltung und eine geringfügige Verbreiterung ihrer Banden. Die symmetrischen Schwingungsmoden wurden bei 682 , 640 cm^{-1} (IR) bzw. 685 , 645 cm^{-1} (RE), die asymmetrische bei 555 , 522 cm^{-1} (IR) bzw. 559 , 522 (RE) beobachtet. Die Frequenzlage der Rh-S-Valenzschwingung blieb mit 258 cm^{-1} unverändert. Aufmerksamkeit verdient die Rh-O-Valenzschwingung, welche zu höheren Frequenzen verschoben wurde. Im $Na_2(Rh(SO_3)_2) \cdot 2H_2O$ ist sie als Schulter bei 345 cm^{-1} zu erkennen, während sie nun bei 371 cm^{-1} als Bande deutlich abgehoben ist. Gegenüber dem Rhodium(II)-sulfit zeigt $K_3(Rh(SO_3)_3) \cdot 2H_2O$ deutlich stärkere Anteile an O-verbrückenden Sulfit-Liganden. Die Verbreiterung der SO_3 -Banden ist durch eine höhere Störung der Periodizität im polymeren Aufbau zu erklären. Diese Befunde decken sich mit den XPS-Messungen, die für das Rhodium(II) eine einheitliche und für das Rhodium(III) eine gestörte S/O-Umgebung voraussagen.

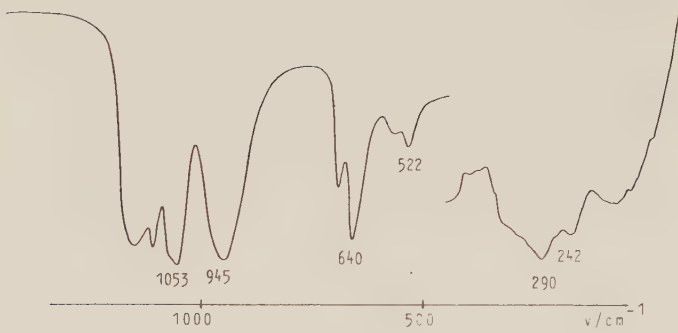


Abbildung 4.12

IR- und FIR-Spektrum von $K_3(Rh(SO_3)_3) \cdot 2H_2O$

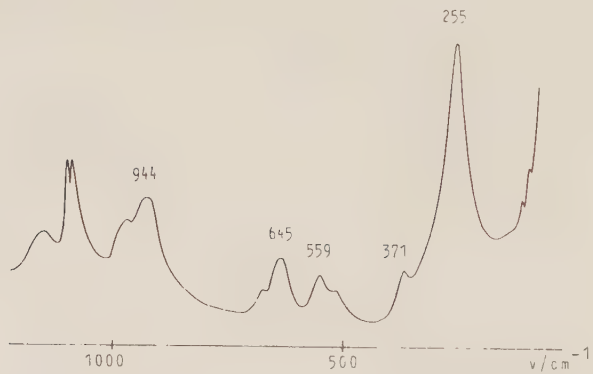


Abbildung 4.13

RAMAN-Spektrum von $K_3(Rh(SO_3)_3) \cdot 2H_2O$

Tabelle 4.22

Festkörperschwingungsspektren und Zuordnung der Schwingungsfrequenzen im Bereich 1200 bis 60 cm⁻¹ von

Na₂(Rh(SO₃)₂).2H₂O und K₃(Rh(SO₃)₃).2H₂O

Zuordnung	Na ₂ (Rh(SO ₃) ₂).2H ₂ O			K ₃ (Rh(SO ₃) ₃).2H ₂ O		
	R E	I R	F I R	R E	I R	F I R
ν _{as} (SO ₃)	1101 st	1120 st, br		1173 w	1155 st	
	1028 m	1030 w		1120 st	1110 st	
ν _s (SO ₃)	960 m	975 st		1112 st	1053 vst	
		935 w, sh		982 w, sh	945 vst	
d _s (SO ₃)	676 w, sh	670 w, sh		944 m		
	642 m	645 st		685 vw	682 m	
d _{as} (SO ₃)	548 m	525 m		645 m	640 st	
				559 m	555 w	
(?)			410 m	522 w	522 m	
ν (RhO)	345 w, sh	345 m	327 w	371 w		
(?)			272 vw, sh			290 vst, br
ν (RHS)	251 vst		259 st, br	255 vst		242 st
d (Gerüst) +			200 vw, sh	108 w		160 m, br
Libration			115 vw	93 w		132 w
			80 vw			97 vw

5. RÖNTGENPHOTOELEKTRONENSPEKTROMETRIE (XPS)

Zusammenfassung

An polymeren Rhodiumsulfiten und gemischten Rhodiumsulfito-Komplexen wurden XPS-Spektren der Rh 3d -, S 2p - und N 1s - Rumpfniveaus untersucht. An Hand der Rh 3d - und S 2p -Spektren konnten Kriterien gefunden werden, die eine Unterscheidung zwischen einzähnigen und mehrzähnigen Sulfit-Liganden erlauben. S-koordinierte Sulfitgruppen zeigen gegenüber verbrückenden Liganden niedrigere Bindungsenergien der S 2p-Elektronen und im Rh 3d -Bereich zusätzliche shake-up - Satelliten. Linienform und Feinstruktur der Spektren wurden im Zusammenhang mit dem strukturellen Ordnungszustand der jeweiligen Ver-~~bin-~~bindung diskutiert. Ein struktureller trans-Einfluß (STE) konnte für $\text{trans-Na(Rh(SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{fac-Na}_3(\text{Rh(SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nicht beobachtet werden.

Experimentelles

Für XPS-Messungen standen die Geräte AEI ES 100 und VIG-ESCALAB zur Verfügung. Beide benützten $\text{Al K}_{(\alpha)}$ -Strahlung ($E_0 = 1486.6 \text{ eV}$; Halbwertsbreite = 0.8 eV) zur Anregung. Mit dem AEI ES 100 wurden die polymeren Rhodiumsulfite $\text{Na}_2(\text{Rh(SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{K}_3(\text{Rh(SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die Ausgangsverbindung $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und der Komplex $\text{fac-Na}_3(\text{Rh(SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ untersucht. An beiden Geräten wurden die Proben mit einer Natrium-Aluminiumsilicat-Leitpaste eingebracht und bei 80 K

vermessen. Am AEI ES 100 wurden die Einzelspektren mit einer scan-Zahl von 10^3 counts (Zeitkonstante: 33 s; Vorschub: 0.01 Vs^{-1}) in einem Bereich von 50 eV aufgezeichnet und über einen Vielkanalanalysator akkumuliert. Abweichend hierzu wurden die S2p-Spektren der polymeren Rhodiumsulfite mit einer dreifach höheren scan-Zahl aufgezeichnet. Die Kalibrierung der Energieskala erfolgte über das C1s -Niveau (284.6 eV) des in Kontamination stets vorhandenen Kohlenstoffs.

Am VIG-ESCALAB wurde unter gleicher Präparationstechnik trans- $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vermessen. Die Spektren wurden mit einer scan-Zahl von 10^6 counts aufgezeichnet und über einen Vielkanalanalysator akkumuliert. Als externer Primärstandard diente das Au4f 7/2 - Niveau (84.0 eV) des Probenhalters. Da das Gerät durch einen vorgesetzten Quarzmonochromator ein höheres Auflösungsvermögen (0.16 eV) als das AEI ES 100 erreicht, wurden rechnerisch alle Meßwerte auf die Reproduzierbarkeit von 0.2 eV des AEI ES 100 - Spektrometers angeglichen: Die Spektren wurden mit fünf Stützpunkten pro Elektronenvolt aufgezeichnet. Die Energiekalibrierung wurde dem Sekundärstandard C1s (284.6 eV) angepaßt. Es erfolgte keine Aufladungskorrektur der ermittelten Bindungsenergien.

Die über die XPS-Spektroskopie erfaßten Schichtdicken werden durch die mittlere Austrittstiefe λ der Photoelektronen bestimmt. Ihre absolute Größe ist sowohl von der kinetischen Energie der freigesetzten Photoelektronen, wie auch von der jeweiligen Dichte und Matrixeffekten der Materialien abhängig. Die XPS-Spektroskopie erfaßt noch Beiträge bis zu 4λ Tiefe,

sodaß maximale Informationstiefen von etwa 800 bis 1200 Å erreicht werden können (Lit.53). Obwohl die XPS-Spektroskopie hauptsächlich zur Oberflächenanalyse eingesetzt wird, leistet sie auch im Bereich der Festkörperchemie Beiträge zur Aufklärung von Struktur, Ladungsverteilung und Oxidationsstufen von Molekülgruppen bzw. Atomen.

Ergebnisse der S2p -Spektren

Die den Spektren (Abbildungen 5.2 bis 5.5) entnommenen S2p - Bindungsenergien und die zugehörigen Halbwertsbreiten sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Nach einem XPS-Übersichtsartikel von LINDBERG (Lit.54) können die S2p-Bindungsenergien unterschiedlich geladener Schwefelatome in folgenden Energiebereichen erwartet werden: 1. bei 164 ± 1 eV zweiwertiger Schwefel, 2. bei 166 ± 0.5 eV vierwertiger Schwefel und 3. bei 169 ± 1 eV sechswertiger Schwefel. In der Reihe der untersuchten Schwefelverbindungen wurden unter anderem Natriumsulfit (S2p: 166.7 eV) und Natriumsulfat (S2p: 168.9 eV) vermessen (Bez.pkt.: C 1s = 285.0 eV). Mit einer Energiedifferenz von etwa 2.2 eV zwischen den S2p - Bindungsenergien ist das Sulfit-Ion deutlich vom Sulfat-Ion abgesetzt.

Für die polymeren S-/O-verbrückten Rhodiumsulfite $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde eine einheitliche S2p -Bindungsenergie von 165.6 eV (C 1s = 284.6 eV) ermittelt. Beide Verbindungen enthalten ausschließlich Schwefel der Oxidationsstufe +4. Das S2p -Spektrum von $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ läßt andeutungsweise die S2p 1/2 -Linie erkennen. Im S2p -Spektrum von $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

wird die $S_{2p} 1/2$ -Linie durch eine starke Verbreiterung im $S_{2p} 3/2$ -Bereich (Halbwertsbreite: 3.0 gegenüber 2.4 eV) überdeckt, die auf eine Störung bzw. Fehlordnung des polymeren Aufbaus zurückzuführen ist. Dieser Befund steht im Einklang mit dem Schwingungsspektrum, dessen verbreiterte S-O-Schwingungsbanden gleichfalls auf eine gestörte Struktur im $K_3(Rh(SO_3)_3) \cdot 2H_2O$ hindeuten.

In $trans-Na(Rh(SO_3)_2(en)_2) \cdot 3H_2O$ und $fac-Na_3(Rh(SO_3)_3(NH_3)_3) \cdot 6H_2O$ sind die Sulfit-Liganden ausschließlich über Schwefel koordiniert. Entsprechend unterscheiden sich die S_{2p} -Spektren dieser Verbindungen gegenüber den verbrückten Rhodiumsulfiten. Die S_{2p} -Spektren dieser Rhodium-Komplexe besitzen eine gut aufgelöste Linienstruktur mit geringen Halbwertsbreiten. Die S_{2p} -Linien sind durch Spin-Bahn-Kopplung deutlich in $S_{2p} 1/2$ und $S_{2p} 3/2$ aufgespalten. Die Halbwertsbreite der $S_{2p} 3/2$ -Linie ist in $fac-Na_3(Rh(SO_3)_3(NH_3)_3) \cdot 6H_2O$ mit 1.8 eV um 0.5 eV größer als im Ethylendiamin-Komplex. Diese Linienverbreiterung spiegelt die Verzwillingung des Kristallmaterials wieder und wird ebenfalls in den N_{1s} - und Rh_{3d} -Spektren der Verbindungen zu beobachten sein. Der Übergang von den röntgenamorphen Polymeren zu kristallinen Proben macht sich durch eine höhere Auflösung der Spektren bemerkbar. Zusätzlich ist eine Verschiebung der S_{2p} -Linien zu niederen Bindungsenergien festzustellen. Mit etwa 2 eV entspricht diese Verschiebung einer Größenordnung von zwei Oxidationsstufen. Die $S_{2p} 3/2$ -Bindungsenergien der beiden Rhodium-Komplexe wurden mit 163.6 bzw. 163.7 eV bestimmt.

Der dominierende Faktor dieser Verschiebung ist im π -Akzeptor-Verhalten der S-koordinierten Sulfitgruppen begründet. Mit Rhodium als Zentralatom bildet Schwefel starke π -Rückbindungen; die Elektronenverschiebung vom Metall zum Liganden bewirkt eine Absenkung der S2p-Bindungsenergie. Dieser Effekt findet eine Verstärkung durch zusätzlich koordinierte elektronen-drückende Stickstoffliganden (δ -Donoren) am Zentralatom. Diese starke Verschiebung bei S-gebundenen Sulfitgruppen legt den Schluß nahe, daß in $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ die Liganden zum großen Teil über Sauerstoff koordiniert vorliegen.

Aus den S2p-Spektren von $\text{trans-Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{fac-Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ konnte kein trans-Einfluß der Sulfitgruppe abgelesen werden. Die π -Rückbindung zum Sulfit-Liganden war in beiden Verbindungen gleichermaßen ausgeprägt. Die beobachtbare Energiedifferenz der S2p-Bindungsenergien liegt mit 0.1 eV unterhalb ihrer Reproduzierbarkeit von 0.2 eV. Der trans-Einfluß, der nach NIOSCO (Lit.55) hauptsächlich durch das δ -Donor-Verhalten des Liganden bestimmt wird, dürfte in den XPS-Spektren nicht ohne weiteres zu beobachten sein. Zumal die Elektronendichte des Metalls bedeutend größer ist, als die durch den trans-Einfluß hervorgerufene Elektronendichtedifferenz.

Ergänzend sei eine Arbeit von KITA (Lit.56) erwähnt, die für $\text{trans-Na}(\text{Co}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (S2p 3/2: 167.6 eV) und $\text{cis-Na}(\text{Co}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot \text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sowie $\text{fac-Na}_3(\text{Co}(\text{SO}_3)_3(\text{dien})) \cdot \text{NaClO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (S2p 3/2: 168.2 eV in

beiden Verbindungen) einen trans-Einfluß beobachten konnte. Die ermittelte Energiedifferenz zwischen den S2p-Niveaus betrug 0.6 eV. Die Proben wurden mit Natriumcarbonat vermengt und bei Raumtemperatur isolierend vermessen (Sekundärstandard: Na2s = 64.0 eV).

Ergebnisse der N1s-Spektren

Die gemessenen N1s-Bindungsenergien und die zugehörigen Halbwertsbreiten sind der Tabelle 5.1 zu entnehmen. Die Spektren werden in den Abbildungen 5.4 und 5.5 dargestellt. N1s-Bindungsenergien von Ammin- und Ethylendiamin-Liganden können nach HENDRICKSON (Lit.57) in einem Bereich von 395.9 bis 396.7 eV erwartet werden. Ermittelt wurden 396.9 eV für trans-Na(Rh(SO₃)₂(en)₂).3H₂O und 397.2 eV für fac-Na₃(Rh(SO₃)₃(NH₃)₃).6H₂O. Die Halbwertsbreiten der N1s-Linien betragen in beiden Fällen 2.0 eV. Die N1s-Spektren der Verbindungen lassen, wie die S 2p-Spektren, keinen trans-Einfluß erkennen. Eine beobachtete Energiedifferenz von 0.3 eV zwischen den N1s-Niveaus konnte nicht als signifikant angesehen werden.

Ergebnisse der Rh 3d-Spektren

In den frühen 70er Jahren wurden von NEFEDOV (Lit.58,59) XPS-Spektren von über 60 Rhodiumkomplexen veröffentlicht. Die beschriebenen Bindungsenergien lagen im Gegensatz zu dieser Arbeit insgesamt bei höheren Werten. NEFEDOV fand die Rh 3d 5/2-Linie in einem Bereich zwischen 300.9 und 311.3 eV und die

N1s -Linie koordinierter Ammin-Liganden zwischen 400.2 und 400.5 eV. Die Resultate dieser Meßreihe sind in sich konsistent. Sie stellen jedoch keine Absolutwerte dar, da isolierend vermessen wurde und dadurch die Messungen unbekannte Aufladungseffekte enthalten. In dieser Arbeit wurden die Rh3d -Bindungsenergien zweier Rhodiumsulfite angeführt: $K_3(Rh(SO_3)_3) \cdot 2H_2O$ (Rh3d 5/2 = 310.1 eV; S2p 3/2 = 167.6 eV) und $Na(Rh(SO_3)_2(NH_3)_4) \cdot 2H_2O$ (Rh3d 5/2 = 310.4 eV; S2p 3/2 = 167.3 eV). Unter Annahme, daß der Amminkomplex nur S-gebundene Sulfit-Liganden enthält, erhielt NEFEDOV partielle Verschiebungsparameter δ_i ($\Delta B.E. = \sum \delta_i$) für einzähnige ($i = 1$) und zweizähnige ($i = 2$) Sulfit-Liganden von $\delta_1 = -0.20$ eV und $\delta_2 = -0.12$ eV. Bei Berücksichtigung der S2p-Bindungsenergien der beschriebenen Sulfite erkennen wir, daß sie sich nur wenig unterscheiden. Dies legt den Verdacht nahe, daß in beiden Fällen mehrzähnige verbrückte Rhodiumsulfite vorlagen. Die Rh3d -Bindungsenergien und die zugehörigen Halbwertsbreiten der vermessenen Verbindungen sind in Tabelle 5.1 enthalten. Entsprechend sind die Darstellungen der Spektren den Abbildungen 5.1 bis 5.5 zu entnehmen. Die Rh3d -Spektren sind durch eine gut aufgelöste Linienstruktur ausgezeichnet. Das Intensitätsverhältnis zwischen dem Spin-Doublett Rh3d 3/2 und Rh3d 5/2 ist mit etwa 3/5 nahezu ideal. Für die Diskussion wurde nur die Rh3d 5/2 -Linie herangezogen. Da polymere Sulfite kristallinen Sulfito-Komplexen gegenübergestellt werden, ist die Interpretation der Spektren mit einigen Schwierigkeiten verbunden.

Relativ einfache Verhältnisse liegen für die durch Röntgenstrukturanalysen gesicherten oktaedrischen und S-koordinierten Rhodium(III)-Sulfitkomplexe vor. Die beobachtbare Differenz der Bindungsenergien zwischen $\text{Na}(\text{RhSO}_3)_2(\text{en})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Rh } 3d\ 5/2 = 303.2\ \text{eV}$) und $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Rh } 3d\ 5/2 = 303.8\ \text{eV}$) beträgt $0.6\ \text{eV}$. Im Vergleich zum Ammin-Ligand stellt der Ethylendiamin-Ligand, bezüglich seines σ -Donor-Verhaltens, die stärkere Base dar. Demgemäß werden im Ethylendiamin-Komplex zusätzlich Elektronen vom N-Liganden zum Zentralatom verschoben und die $\text{Rh } 3d\ 5/2$ -Bindungsenergie (gegenüber dem Ammin-Komplex) um $0.6\ \text{eV}$ erniedrigt. Aus der Linienform der $\text{Rh } 3d$ -Spektren kann eine einheitliche chemische Umgebung der Zentralatome abgelesen werden. Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{trans-Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ führte zwar zu zwei kristallographisch unabhängigen Anionen, doch sind die strukturellen Unterschiede zwischen den Anionen zu gering, um im XPS-Spektrum zu erscheinen. Die deutliche Verbreiterung der $\text{Rh } 3d\ 5/2$ -Linie des Ammin-Komplexes (Halbwertsbreite: $2.6\ \text{eV}$ gegenüber $1.8\ \text{eV}$) wird durch die Domänenstruktur des kristallinen Aufbaues erklärt.

Charakteristisch für beide Komplexe ist das Auftreten von shake-up-Satelliten, $+1.75\ \text{eV}$ zum $\text{Rh } 3d\ 5/2$ -Hauptsignal verschoben. Shake-up-Satelliten werden durch Energieverlust-Prozesse hervorgerufen, die mögliche Übergänge von hochliegenden Ligandenorbitalen (π -Orbitale) in tiefliegende unbesetzte Zustände des Zentralatoms (d -Orbitale) entsprechen (Lit.60). Sie liefern eine detaillierte Information zur Wechselwirkung

zwischen Zentralatom und Ligand. Shake-up-Satelliten beschreiben das Charge-Transfer-Verhalten der Verbindung und stehen in einem engen Bezug zur UV-Spektroskopie. Die Intensität der shake-up-Satelliten ist vereinfacht formuliert der Kovalenz der Bindung proportional: je höher die Kovalenz, desto stärker die zu erwartende Intensität. Entsprechend der Energieseparation der beobachteten Satelliten von 1.75 eV sind im UV/VIS-Spektrum der Verbindungen Übergänge bei 708.6 nm zu erwarten. In den Festkörperspektren der Komplexe wurden jedoch zwischen 600 und 800 nm keine Übergänge beobachtet.

Eine Aussage über den trans-Einfluß kann aus Rh 3d -Spektren nicht abgeleitet werden. Hierfür wären Spektren in unmittelbarer Nähe des Valenzbandes (Rh 4d bzw. Rh 5s) besser geeignet. Doch sind Photoelektronen dieser Niveaus wegen ihrer niederen Energie experimentell schwierig zu bestimmen.

Aus den Spektren der polymeren Rhodiumsulfite $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Rh 3d 5/2 = 303.9 eV) und $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Rh 3d 5/2 = 305.2 eV) wurde der Effekt des Oxidationsstufenwechsels (Rh^{2+} nach Rh^{3+}) mit 1.3 eV bestimmt. Im Gegensatz zu den komplexen Rhodiumsulfiten enthält die Koordinationssphäre der polymeren Sulfite überwiegend Sauerstoffatome. Die hohe Elektronegativität der Sauerstoffatome führt zu einer zusätzlichen Absenkung der Elektronendichte am Metallatom, und bewirkt eine Erhöhung der Rh 3d -Bindungsenergie. Die chemische Verschiebung bei überwiegend sauerstoffkoordinierten Sulfit-Liganden beträgt im $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 1.4 eV. Dies entspricht in etwa dem Effekt des Oxidationsstufenwechsels. Im $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

kompensieren sich chemische Verschiebung und Oxidationsstufenwechsel, sodaß die resultierende Rh 3d 5/2 -Bindungsenergie nur wenig von den komplexen Rhodiumsulfiten abweicht. Für $K_3(Rh(SO_3)_3) \cdot 2H_2O$ trägt die chemische Verschiebung zu einer Erhöhung der Rh 3d 5/2 -Bindungsenergie auf 305.2 eV bei.

Die Linienform der Rh 3d -Spektren impliziert für

$Na_2(Rh(SO_3)_2) \cdot 2H_2O$ eine einheitliche S - / O -Koordination, während die schlechte Auflösung der Rh 3d -Linien im

$K_3(Rh(SO_3)_3) \cdot 2H_2O$ auf eine gestörte Koordinationssphäre mit unterschiedlichen Rhodiumsorten hinweist. Die Interpretation der S 2p -Spektren, sowie der Schwingungsspektren dieser Verbindung führten zum gleichen Ergebnis.

In die Reihe der Rhodiumsulfite wurde zwar die Ausgangsverbindung $RhCl_3 \cdot xH_2O$ mit aufgenommen, aber nicht näher diskutiert.

$RhCl_3 \cdot xH_2O$ ist eine schlecht definierte Verbindung, die stark nach ihrer Herstellungsart variiert und vermutlich als mehrkerniger Rhodiumkomplex vorliegt. Das Rh 3d -Spektrum

(Abbildung 5.1) spiegelt diese Tatsache wider.

Tabelle 5.1

Bindungsenergien (B.E.) in Elektronenvolt für Rh 3d, S 2p und N 1s relativ zu C 1s (284.6 eV).

Verbindung	formale Oxidationszahl	Core level	B.E.	Halbwerts- breite	Satellit
$\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+2	Rh 3d 3/2	308.7	2.2	
		Rh 3d 5/2	303.9	2.2	
		S 2p 3/2	165.6	2.4	
$\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	+3	Rh 3d 3/2	309.3	2.8	
		Rh 3d 5/2	305.2	2.2	
$\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+3	Rh 3d 3/2	309.8	-	
		Rh 3d 5/2	305.2	2.4	
		S 2p 3/2	165.6	3.0	
$\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+3	Rh 3d 3/2	307.9	1.6	
		Rh 3d 5/2	303.2	1.8	+ 1.75
		S 2p 1/2	165.1	-	
		S 2p 3/2	163.6	1.3	
		N 1s	396.9	2.0	
$\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	+3	Rh 3d 3/2	308.4	1.8	
		Rh 3d 5/2	303.8	2.6	+ 1.75
		S 2p 1/2	165.2	-	
		S 2p 3/2	163.7	1.8	
		N 1s	397.2	2.0	

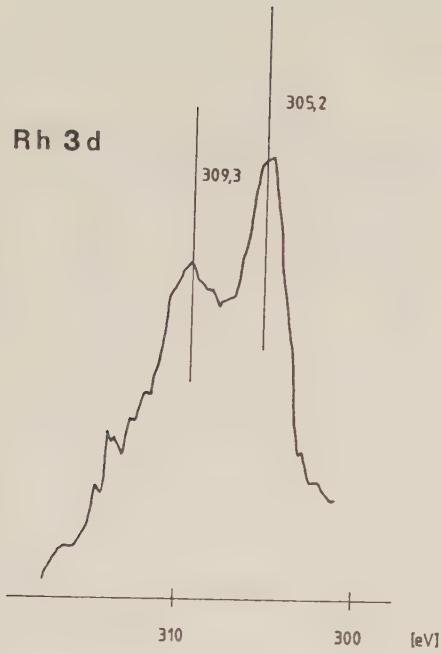


Abbildung 5.1

Rh 3d-XPS - Spektrum von $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bei 80 K.

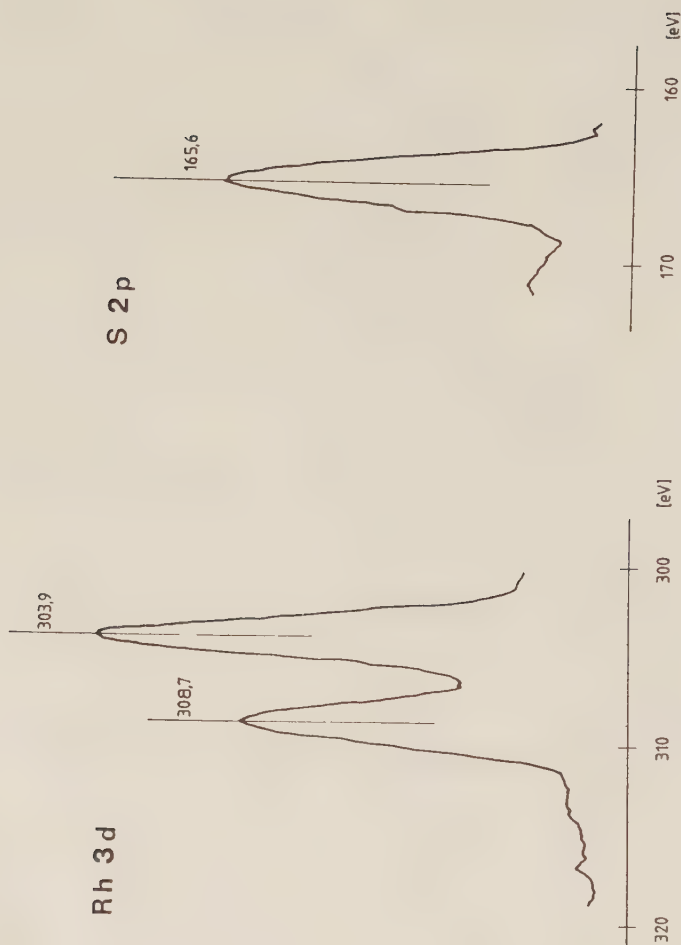


Abbildung 5.2

Rh 3d- und S 2p-XPS-Spektren von $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 80 K.

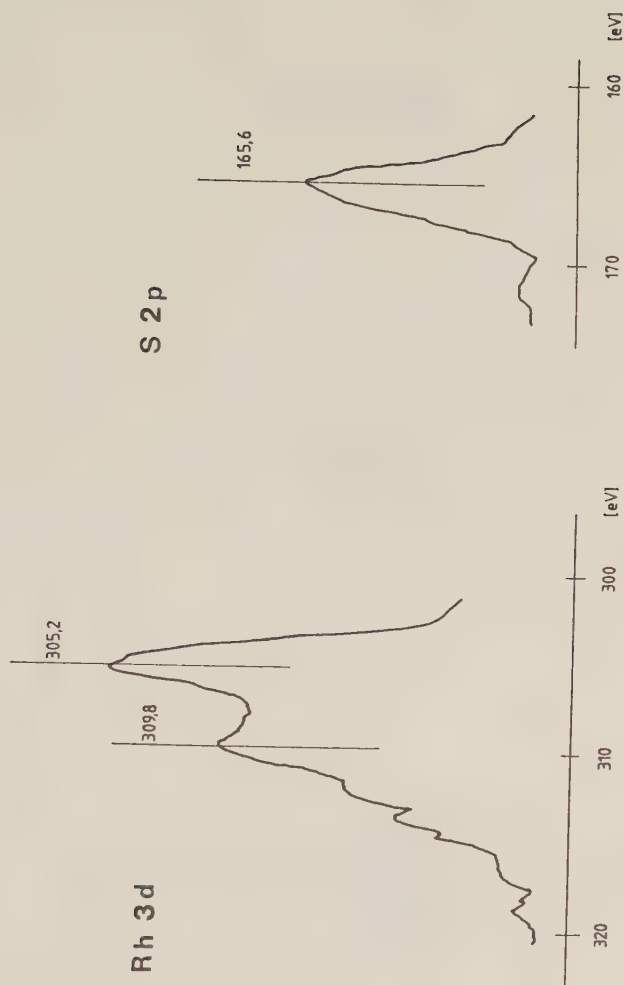


Abbildung 5.3

Rh 3d- und S 2p-XPS - Spektren von $K_3(Rh(SC_3)_3)_2 \cdot 2H_2O$ bei 80 K.

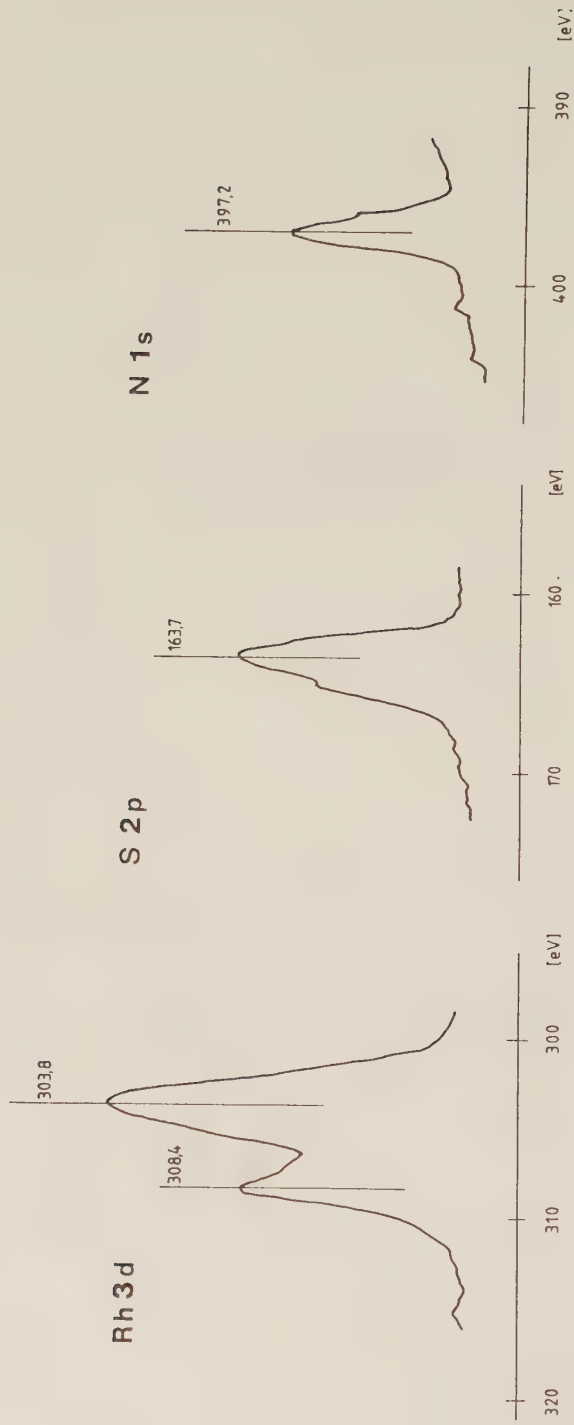


Abbildung 5.4

Rh 3d , S 2p -und N 1s -XPS - Spektren von $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei 80 K.

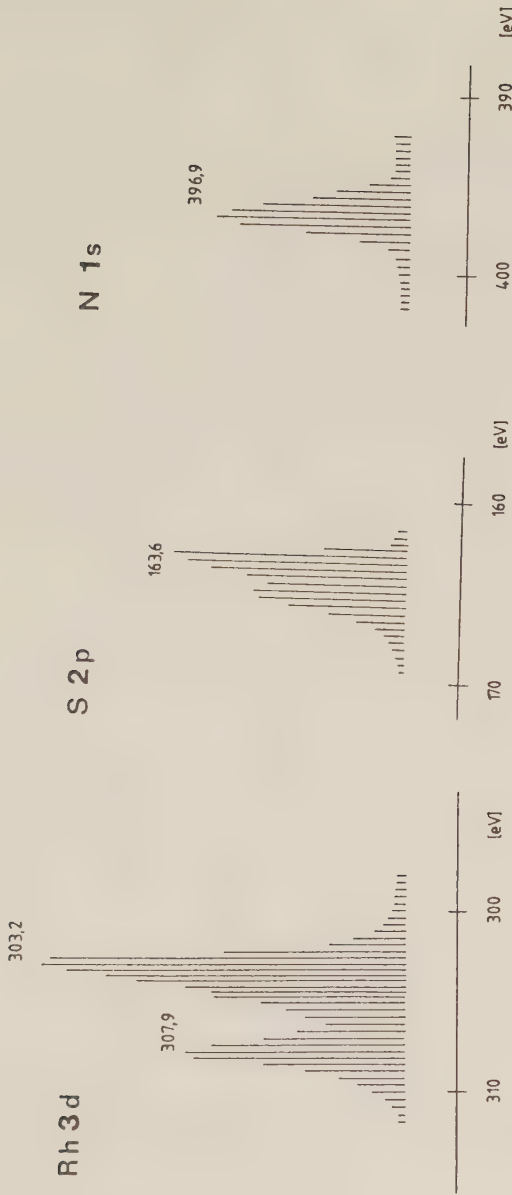


Abbildung 5.5

Rh 3d, S 2p- und N 1s-XPS - Spektren von $\text{Na}[\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bei 80 K.

6. THERMOANALYSE

Zusammenfassung

Das thermische Verhalten der einzelnen Rhodiumsulfite wurde über Thermogravimetrie (TG), Differential - Thermogravimetrie (DTG) und Differential - Thermoanalyse (DTA) ermittelt. Die komplexen Sulfite $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ geben ihr Kristallwasser unterhalb 100°C ab. Für die polymeren Sulfite $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird die Wasserabgabe erst bei 300°C abgeschlossen. Der Temperaturbereich der Dehydratisierung zeigt deutlich einen Unterschied zwischen den koordinierten und verbrückenden Wassermolekülen der Polymeren und dem Kristallwasser der Komplexe. Sind Wassermoleküle und Amminliganden der Verbindungen bereits vor dem thermischen Abbau des Sulfits freigesetzt, findet dieser unter SO_2 -Freigabe in einem relativ engen Temperaturbereich um 400°C statt. Die Zersetzungstemperatur erniedrigt sich, wie für $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gezeigt werden konnte, falls Sulfit und Ligand gleichzeitig abgebaut werden. Die ermittelten Zersetzungstemperaturen stehen im Einklang mit Untersuchungen an Mangan-, Eisen - (Lit.61), Palladium - (Lit.62) und Platinsulfiten (Lit.10). Unter den gegebenen Meßbedingungen lagen in allen Fällen ab 800°C die Zersetzungsprodukte Rh_2O_3 und Na_2SO_4 bzw. K_2SO_4 vor. Die Reduktion des Rhodiums zum Metall ist nur in sauerstofffreier Atmosphäre zu erwarten (Lit.63).

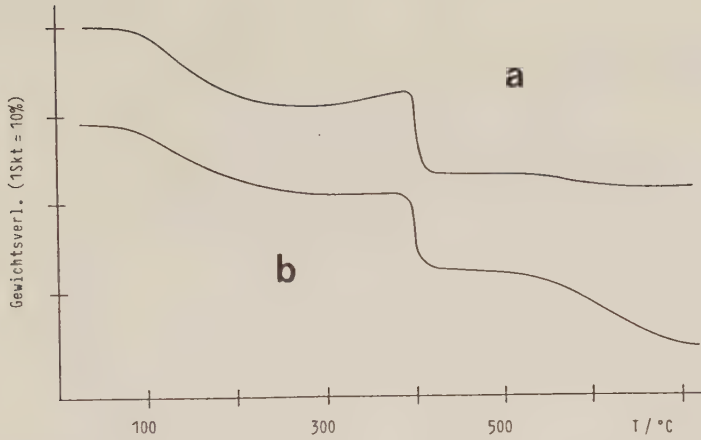


Abbildung 6.1

TG-Diagramme von a) $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und b) $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

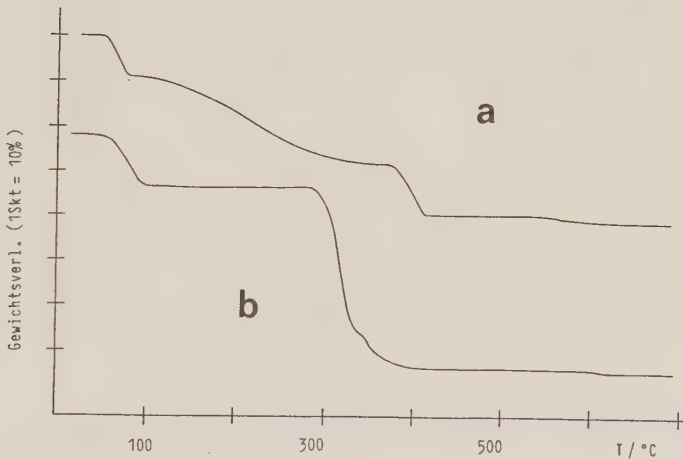


Abbildung 6.2

TG-Diagramme von a) $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und b) $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Experimentelles

Die TG-, DTG- und DTA-Messungen wurden im offenen Quarztiegel unter Stickstoff mit dem Thermoanalyzer NETZSCH Mod. 429 durchgeführt. Die eingesetzten Probenmengen betrugen etwa 25 mg. Als Vergleichssubstanz diente Al_2O_3 . Mit Aufheizraten von $2^\circ/\text{min}$ und $1^\circ/\text{min}$ wurde ein Bereich von $20 - 800^\circ\text{C}$ aufgezeichnet. Die Rückstände der Thermoanalyse wurden anschließend mit Hilfe der Röntgen-Guiniertechnik analysiert und konnten gemäß den JCPDS-Datenkarten (Lit.64) Nr. 16-311 (Rh_2O_3), Nr. 5-631 (Na_2SO_4) und Nr. 5-613 (K_2SO_4) identifiziert werden. Die Abwesenheit elementaren Rhodiums bzw. möglicher Rhodiumsulfate wurde im Vergleich zu Röntgen-Pulverdaten von PERRET (Lit.65) bestätigt. Soweit nicht anders angegeben, diente die TG-Messung zugleich der Wasserbestimmung. Die Gewichtsverlustangaben werden in Gewichtsprozenten, bezogen auf die Ausgangsstöchiometrie, angegeben.

Thermische Zersetzung von $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die TG-Kurve der Zersetzung ist der Abbildung 6.1a zu entnehmen. Die Wasserabgabe der Verbindung setzt bereits bei 55°C ein und erstreckt sich bis 287°C ($\text{DTG}_{\text{max}} = 116^\circ\text{C}$). Die Wärmetönung dieses Vorganges ist endotherm. Der Gewichtsverlust beträgt hierbei 8.8% und ist etwas geringer als eine vollständige Dehydratisierung erwarten ließe, nämlich 10.4%. Der auf etwa 200°C gestreckte Bereich der Wasserabgabe macht deutlich, wie stark die H_2O -Moleküle in den polymeren Aufbau eingebunden sind. Charakteristisch für $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabelle 6.1

Guinier-Daten des Rückstandes aus der thermogravimetrischen Analyse von $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Rückstand Theta	$\sin^2 \theta$	D-Wert	I/I ₀	H	K	L	Rh ₂ O ₃ D-Wert	I/I ₀	H	K	L	Na ₂ SO ₄ D-Wert	I/I ₀
9.442	.02691	4.6993	w						1	1	1	4.66	73
11.885	.04242	3.7430	w										
13.997	.05850	3.1873	w						1	3	1	3.178	51
14.471	.06245	3.0849	w						0	4	0	3.075	47
14.626	.06376	3.0529	w										
15.547	.07184	2.8762	w										
16.032	.07627	2.7913	st						1	1	3	2.783	100
16.386	.07959	2.7326	st					30					
16.899	.08450	2.6520	m						2	2	0	2.646	48
17.063	.08610	2.6272	st										
17.437	.08979	2.5726	st					100	1	1	4		
19.408	.11042	2.3199	w					40	2	0	0		
24.350	.16999	1.8697	m						2	2	0	2.329	21
26.693	.20179	1.7161	w					25	1	5	3	1.864	31
27.255	.20971	1.6834	w					10	1	3	1		
									2	6	0	1.680	12

ist eine beobachtbare Gewichtszunahme zwischen 287 und 394°C um 1.7%. Dieser Effekt ist reproduzierbar und läßt sich durch Sauerstoffaufnahme des Systems erklären. Da nur das Rhodium(II)-Sulfit dieses Verhalten aufweist, liegt es nahe, daß Rhodium in diesem Bereich die Oxidationsstufe wechselt und die stabilere d^6 -Konfiguration annimmt. Dem widerspricht jedoch die endotherme Wärmetönung der Gewichtszunahme. Die Zersetzung des Sulfits setzt bei 394°C mit einem exothermen Prozeß ein und schließt mit einem endothermen Prozeß bei 424°C ($DTG_{\max} = 405^\circ\text{C}$). Der Gewichtsverlust bei der Zersetzung entspricht 9.2%. Zwischen 546 und 631°C ($DTG_{\max} = 587^\circ\text{C}$) ist eine weitere Abbaustufe von 1.4% zu beobachten. Der theoretische Gewichtsverlust in sauerstofffreier Atmosphäre beträgt 20.7%. Im Falle des $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gestaltet sich die Zersetzung komplizierter, da sie mit Sauerstoffaufnahme und Oxidation des Zentralatoms verbunden ist. Unter der Voraussetzung einer vollständigen Oxidation ($2 \text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) + 1.5 \text{O}_2 \longrightarrow \text{Rh}_2\text{O}_3 + 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{SO}_2$) sollte der Gewichtsverlust 12.0% betragen. Experimentell wurden $9.2 + 1.4 = 10.6\%$ ermittelt. Guinier-Daten des Zersetzungsproduktes sind in Tabelle 6.1 enthalten. Sie zeigen die Abbauprodukte Rh_2O_3 und Na_2SO_4 .

Thermische Zersetzung von $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die TG-Kurve der Zersetzung ist der Abbildung 6.1b zu entnehmen. Analog zum polymeren Natrium-Rhodiumsulfit erfolgt die Wasserabgabe in einem Bereich über 200°. Sie setzt bei 57°C ein und ist bei 309°C abgeschlossen ($DTG_{\max} = 118^\circ\text{C}$).

Tabelle 6.2

Guinier-Daten des Rückstandes aus der thermogravimetrischen Analyse von $K_3(Rh(SO_3)_3) \cdot 2H_2O$

Rückstand													
Theta	$\sin^2\theta$	D-Wert	I/I _o	H	K	L	Rh ₂ O ₃ D-Wert	I/I _o	H	K	L	K ₂ SO ₄ D-Wert	I/I _o
10.681	.03435	4.1594	w						1	1	1	4.160	23
11.893	.04247	3.7407	w						0	0	2	3.743	18
13.181	.05200	3.3807	vw						1	2	1	3.384	13
14.260	.06068	3.1295	vw						1	0	2	3.140	9
14.898	.06610	2.9984	vst						1	1	2	3.001	77
15.456	.07102	2.8928	vst						1	3	0	2.903	100
16.460	.08029	2.7206	w	0	2	0	2.722	30					
17.126	.08671	2.6179	st	1	1	4	2.623	100					
17.439	.08981	2.5723	m	2	0	0	2.574	40					
17.975	.09523	2.4980	w						0	3	2	2.499	15
18.585	.10157	2.4188	w						0	1	3	2.422	25
18.922	.10516	2.3773	w	1	2	3	2.378	2	2	2	1	2.374	17
20.234	.11962	2.2280	w						1	1	3	2.230	19
20.558	.12331	2.1953	m	0	2	4	2.188	6	1	4	1	2.206	14
21.759	.13742	2.0795	w						2	2	2	2.082	25
23.908	.16424	1.9022	w										
24.072	.16638	1.8890	w										
24.367	.17022	1.8685	w	2	2	0	1.869	25	2	3	2	1.889	12
									0	0	4	1.870	8

Der Gewichtsverlust der endothermen Dehydratisierung beträgt 7.4% (theoret. 7.3%). Bis zum Beginn der Zersetzung bei 384°C zeigt das Thermogramm einen Haltepunkt. Gegenüber $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist die Zersetzung von $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ deutlich in zwei Stufen gegliedert. Stufe I erstreckt sich von 384 bis 425°C ($\text{DTG}_{\text{max}} = 401^\circ\text{C}$). Sie wird von einem exothermen (396°C) und endothermen Effekt (410°C) begleitet. Der Gewichtsverlust beträgt 8.4%. Stufe II reicht bis 772°C ($\text{DTG}_{\text{max}} = 661^\circ\text{C}$) und ist schwach endotherm. Es werden weitere 9.6% abgebaut. Der beobachtbare Gewichtsverlust von 18.0% steht dem theoretischen Wert von 19.3% gegenüber. Guinier-Aufnahmen des Rückstandes (Tabelle 6.2) zeigen die Abbauprodukte Rh_2O_3 und K_2SO_4 .

Thermische Zersetzung von fac- $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Die TG-Kurve ist der Abbildung 6.2a zu entnehmen. Die Verbindung gibt ihr Kristallwasser und ihre Ammin-Liganden in zwei Stufen bis 365°C ab. 3 Mol H_2O (theoret. 9.5%; beob. 9.2%) werden in einem für Kristallwasser charakteristischen Bereich zwischen 65 und 98°C freigesetzt. Bemerkenswert, daß diese erste Stufe durch zwei starke exotherme Effekte bei 70 und 82°C begleitet wird. Dies deutet auf eine stabile Zwischenstufe $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hin. In der zweiten Stufe (100°C bis 365°C; $\text{DTG}_{\text{max}} = 239^\circ\text{C}$) kann nicht zwischen Abbau des restlichen Kristallwassers und der Ammin-Liganden unterschieden werden. Es ist nicht geklärt, ob H_2O und NH_3 in separaten Schritten freigesetzt wird. Die exotherme Wärmetönung der ersten Stufe

Tabelle 6.3

Guinier-Daten des Rückstandes aus der thermogravimetrischen Analyse von $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Rückstand Theta	$\sin^2\theta$	D-Wert	I/I ₀	H K L	Rh ₂ O ₃ D-Wert	I/I ₀	H K L	Na ₂ SO ₄ D-Wert	I/I ₀
9.523	.02737	4.6593	m				1 1 1	4.66	73
10.746	.03477	4.1343	m						
11.615	.04054	3.8288	w				0 2 2	3.84	18
11.953	.04290	3.7220	w						
14.037	.05883	3.1784	m				1 3 1	3.178	51
14.526	.06291	3.0734	m				0 4 0	3.075	47
15.582	.07215	2.8699	st						
16.092	.07683	2.7811	st				1 1 3	2.783	100
16.495	.08061	2.7151	m	0 2 0	2.722	30			
16.962	.08511	2.6425	m				2 2 0	2.646	48
17.150	.08695	2.6143	st	1 1 4	2.623	100			
17.468	.09010	2.5682	m	2 0 0	2.574	40			
19.356	.10985	2.3259	w				2 2 2	2.329	21
24.417	.17088	1.8649	m	2 2 0	1.869	25			
27.036	.20662	1.6959	m	0 0 8	1.698	10			
27.329	.21077	1.6791	w				2 6 0	1.680	12
27.649	.21532	1.6613	w				3 1 3	1.662	8
29.769	.24651	1.5527	w				3 3 3	1.553	10

und der sich anschließende weite Bereich der zweiten Stufe lassen eine Substitution von NH_3 durch H_2O für möglich erscheinen. Für Rhodium-Amminkomplexe wurden zwischen 200 und 260°C NH_3 -Austauschreaktionen im Festkörper beobachtet (Lit.66). Die zweite Stufe verläuft schwach exotherm und entspricht einem Gewichtsverlust von 18.9% (theoret.; H_2O : 9.5%; NH_3 : 8.9%; Summe: 18.4%). Die exakte Bestimmung des Kristallwassers erfolgte durch quantitative GC-Analyse. Die Zersetzung des Sulfits erfolgt zwischen 370 und 415°C ($\text{DTG}_{\text{max}} = 395^\circ\text{C}$), zu einem Zeitpunkt, in dem Kristallwasser und Ammin-Liganden bereits vollständig freigesetzt worden sind. Die Zersetzung wird von einem endothermen Effekt (372°C) eingeleitet und von einem exothermen Effekt (409°C) bestimmt. Der Gewichtsverlust beträgt 11.3%. Bei 561°C ist ein weiterer Abbau von 1% zu beobachten. Die Röntgen-Analyse (siehe Tabelle 6.3) des Rückstandes ergab Rh_2O_3 und Na_2SO_4 .

Thermische Zersetzung von $\text{trans-Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Die TG-Kurve ist der Abbildung 6.2b zu entnehmen. Sämtliches Kristallwasser der Verbindung wird zwischen 45 und 95°C ($\text{DTG}_{\text{max}} = 79^\circ\text{C}$) freigesetzt. Die Abgabe ist mit einer endothermen Wärmetönung verbunden und entspricht einem theoretischen Gewichtsverlust von 11.7%. Die Verbindung verhält sich bis zum Eintritt der Zersetzung bei 290°C stabil. Die Zersetzung findet in einem Bereich von 290 - 395°C ($\text{DTG}_{\text{max}} = 340^\circ\text{C}$) statt. Sie ist durch zwei exotherme Stufen bei 229 und 354°C geprägt. Der Abbau der Ethylendiamin-Liganden fällt mit der

Tabelle 6.4

Guinier-Daten des Rückstandes aus der thermogravimetrischen Analyse von $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Rückstand Theta	$\sin^2 \theta$	D-Wert	I/I ₀	Rh ₂ O ₃			I/I ₀	Na ₂ SO ₄			
				H	K	L		D-Wert	H	K	L
10.835	.03534	4.1008	m								
11.978	.04307	3.7146	m								
15.983	.07582	2.7997	m								
16.506	.08027	2.7132	st								
17.538	.09080	2.5582	st								
24.459	.17142	1.8689	m								
26.810	.20344	1.7091	w								
30.813	.26239	1.5049	w								

Zersetzung des Sulfits zusammen. Der Gewichtsverlust hierbei beträgt 41.2%. Um 600°C ist ein weiterer Abbau von 2 % zu beobachten. Die Guinier - Daten des Rückstandes (Tabelle 6.4) beweisen die Abbauprodukte Rh_2O_3 und Na_2SO_4 .

7. ANALYTIK

Zusammenfassung

Es wurden Analysenmethoden gewählt, die mit Substanzmengen zwischen 5 und 15 mg auskamen. Eine indirekte Schwefelbestimmung über Atomabsorptionsspektrometrie lieferte mit den erwähnten Einwaagen sehr gute Ergebnisse. Neben Standardmethoden wurden in einzelnen Fällen eine Elektronenstrahlmikroanalyse zur Rh- und S-Bestimmung und quantitative Gaschromatographie zur Wasserbestimmung eingesetzt. Die Ergebnisse der Analytik sind in Tabelle 7.1 zusammengefaßt.

Rhodiumbestimmung

Rhodium wurde mit dem Atomabsorptionsphotometer Perkin-Elmer 400 bestimmt. Für die Bestimmung waren Probenmengen von 10 bis 15 mg ausreichend. Die schwerlöslichen polymeren Rhodiumsulfite wurden mit konz. HNO_3 (p.a.) im Einschlußrohr über zwei Tage bei 180°C aufgeschlossen.

Rhodium wurde in einer Lachgas-Acetylen-Flamme (Lit.67) bei 369.2 nm bestimmt. Als Stammlösung diente $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ in einer Rh-Konzentration von 1000 $\mu\text{g/ml}$. Die Konzentrationen der Meßlösungen betrugen etwa 30 $\mu\text{g/ml}$. Unter den folgenden Geräteparametern konnte eine lineare Eichkurve bis 60 $\mu\text{g/ml}$ erzielt werden: Lampenstrom 28 A; Spaltbreite 0.2 nm; Vor-drücke: Acetylen $0.5 \cdot 10^{-4} \text{ Nm}^{-2}$, Lachgas $3.0 \cdot 10^{-4} \text{ Nm}^{-2}$; Strömungsgeschwindigkeiten: Acetylen 18 Skalenteile, Lachgas 8 Skalenteile. Die Stöchiometrie der Flamme und die Höhe des

Lichtstrahls über dem Brennkopf erwiesen sich als kritisch. Zur Stabilisierung der verdünnten Probenlösungen enthielten diese 10 % (V/V) HCl (Lit.68). Dem Vergleichsstandard wurden stets die Matrixelemente der jeweiligen Probenlösungen in entsprechender Konzentration beigelegt. Die Nachweisgrenze für Rhodium wird in der Literatur mit 0.005 µg/ml beschrieben (Lit.69).

Schwefelbestimmung

Schwefel wurde als Sulfat indirekt mit AAS bestimmt (Lit.70). Die für die Bestimmung nötigen Probenmengen betrugen 6 - 9 mg. Die Sulfitproben wurden zunächst mit H_2O_2 quantitativ zu Sulfat oxidiert. Überschüssiges H_2O_2 wurde durch Einengen zerstört und den noch warmen Probenlösungen genau abgemessene Mengen einer Barium-Reagenzlösung (+ 1 Tropfen konz. HCl) zupipettiert. Das Bariumsulfat wird über Nacht auf einem Wasserbad gefällt. Nach Abkühlen wurden einige Tropfen KCl-Lösung zugegeben. Wegen ihrer geringen Konzentration sollten die Proben einen weiteren Tag altern. Die zur Erstellung der Einkurve nötigen Blind- und Eichlösungen wurden ebenso behandelt. Aus der überstehenden Lösung kann der Bariumgehalt bzw. der Schwefelgehalt direkt im AAS bestimmt werden. Das Barium wurde nach Standardmethode (Lit.71) in einer Lachgas-Acetylen-Flamme bei 553.5 nm (Spalt = 0.2 nm) bestimmt. Die Strömungsgeschwindigkeiten für Acetylen und Lachgas betrugen 21 bzw. 9 Skalenteile - Vordrücke der Gase wie bei der Rhodiumbestimmung. Die Eichkurve erwies sich bis 30 µg/ml linear. Die über

die Eichlösungen gewonnene Einkurve der Sulfatkonzentration zeigte bis 15 µg/ml lineares Verhalten. Die Standardabweichung zu den Blindwerten betrug durchschnittlich $\pm 3\%$. Zur Unterdrückung von Ionisationsinterferenzen enthielten alle Meßlösungen 2 g/Liter Kalium. Es wurden folgende Maßlösungen erstellt: Barium-Stammlösung: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1000 µg/ml); Barium-Reagenzlösung (200 µg/ml); Eichlösungen: Na_2SO_4 bzw. K_2SO_4 (1000 µg/ml).

Alkalimetallbestimmung

Alkalimetalle wurden mit dem Flammenphotometer 'Eppendorf' bestimmt. Die Flammenphotometrie erwies sich gegenüber AAS (Ionisationseffekte) als weniger störanfällig. Die Eichkurven zeigten für Natrium und Kalium bis 80 µg/ml lineares Verhalten. Bei Einwaagen von 6 - 10 mg enthielten die Probenlösungen etwa 30 µg/ml Alkalimetalle.

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung

Die Bestimmung erfolgte mit einem Universalverbrennungsautomaten 'CHN-Mikro nach Monar' der Fa. Heraeus.

Wasserbestimmung (Gaschromatographie)

Da im $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ die Freisetzung von NH_3 und H_2O simultan und kontinuierlich erfolgt, konnte der Wassergehalt nicht thermoanalytisch bestimmt werden. Wegen der verfügbaren Substanzmengen bot sich eine quantitative GC-Analyse

an. Über den bekannten N- und H-Gehalt der Probe konnte bei getrennten NH_3 - und H_2O -Signalen das molare Verhältnis von NH_3 zu H_2O und damit der Wassergehalt bestimmt werden. Die Messungen wurden an einem Gaschromatographen Perkin-Elmer 900 mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor, Integrator und Pyrolysevorsatz durchgeführt. Die Proben- und Eichsubstanzen wurden bei 1000°C über 5 sec pyrolysiert. Als Trägergas diente Helium (Strömungsgeschwindigkeit: 30 ml/min). Die Temperatur des Injektorblockes betrug 230°C . Die Trennung erfolgte mit einer Aufheizrate von $12^\circ/\text{min}$ zwischen 73° und 110°C . Eine mit Chromosorb WAW plus 5 % Tetraethylenpentamin (Lit.72,73) beladene 6-feet * 3/16 inch Säule lieferte Retentionszeiten für NH_3 und H_2O von 1.1 und 3.2 Minuten. Die Messungen wurden über 12 min aufgezeichnet und integriert. Die Eichkurve wurde zwischen dem molaren Verhältnis $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ von 2:6 ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Flächenprozent $\text{NH}_3 = 2.4\%$, $\text{H}_2\text{O} = 97.6\%$) und einem molaren Verhältnis $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ von 6:4 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Flächenprozent $\text{NH}_3 = 49.6\%$, $\text{H}_2\text{O} = 50.4\%$) erstellt. Die Stöchiometrie der Stützpunkte wurde durch ergänzende N-, H-Mikroanalysen gesichert. Für $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ergibt sich mit 11.0 Flächen-% NH_3 und 89.0 Flächen-% H_2O das Molverhältnis $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ von 1:2.

Elektronenstrahlmikroanalyse

Zur Bestätigung der ermittelten Stöchiometrie sowie der Oxidationsstufe des Rhodiums in $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden Kristalle dieser Verbindung in einem Rasterelektronenmikroskop mit Röntgenemissionsmikroanalysator (EDAX) untersucht. Die



Photo 7.1 Rasterelektronenmikroskopaufnahme von $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Rhomboedrischer Habitus

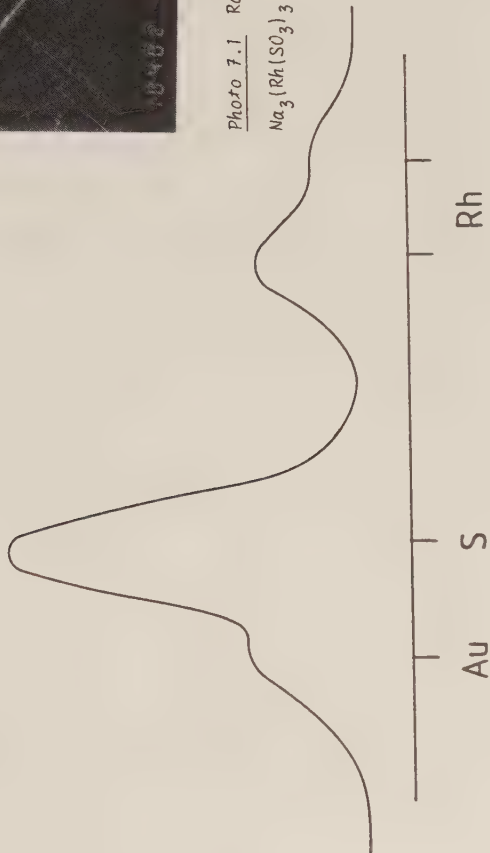


Abbildung 7.1 EDAX - Profile für $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Proben waren mit einem etwa $10 \text{ \AA}$ starken Goldfilm bedampft. Die Messung erfolgte in 90° -Stellung bei fein fokussiertem Elektronenstrahl ($\emptyset = 1 \text{ \mu m}$). Die Elektronenanregungsenergie betrug 30 keV . Photo 7.1 zeigt das Beugungsbild von $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen. Deutlich ist der rhomboedrische Habitus der Kristalle zu erkennen. Die Kristallflächen sind mit Spaltrissen überzogen, die Schnittlinien mit den Spaltflächen darstellen. Erkennbar sind die Spaltflächen parallel der kristallographisch ausgezeichneten Netzebenen (0110) und weitere parallel (0001). Die Netzebene (0110) besitzt die dichteste Besetzung und ist in den Guinieraufnahmen (vergl. Tabelle 3.10) als intensivster Reflex zu erkennen. Die Spaltflächen (0001) verlaufen parallel zu den Kationenschichten und Anionenblöcken der Struktur und parallel zu dem ebenen H-Brückensystem innerhalb eines Anionenblockes (vergl. Abbildung 3.10). Abbildung 7.1 zeigt die EDAX-Profile der K-Emissionen von Gold ($\text{AuM}_{(\alpha)}$ bei 2.06 keV), Schwefel ($\text{SK}_{(\alpha)}$ bei 2.32 keV) und Rhodium ($\text{RhL}_{(\alpha)}$ bei 2.67 keV und $\text{RhL}_{(\beta)}$ bei 2.88 keV). Die EDAX-Punktanalysen der Proben bestimmten das molare Verhältnis von Schwefel und Rhodium mit $3.02(6)$. Dieses Ergebnis bestätigt sowohl die Elementaranalysen, als auch die Oxidationsstufe des Rhodiums.

Tabelle: 7.1

Ergebnisse der Elementaranalysen.

Verbindung	K (%)	Na (%)	Rh (%)	S (%)	N (%)	C (%)	H (%)	H ₂ O (%)	
$K_3(Rh(SO_3)_3) \cdot 2H_2O$	23.63	-	20.73	19.37	-	-	0.81	7.26	Theorie
	22.8	-	22.0	19.8	-	-	0.9	7.4	Gefunden
$K_3(Rh(SO_3)_3(NH_3)_3) \cdot 3.5H_2O$	20.41	-	17.91	16.74	7.31	-	2.78	-	Theorie
	20.9	-	18.6	17.0	7.8	-	2.9	-	Gefunden
$Na_2(Rh(SO_3)_2) \cdot 2H_2O$	-	13.33	29.82	18.58	-	-	1.17	10.44	Theorie
	-	15.1	27.3	19.6	-	-	1.2	8.8	Gefunden
$Na(Rh(SO_3)_2(en)_2) \cdot 3H_2O$	-	5.00	22.36	13.93	12.18	10.44	4.78	11.74	Theorie
	-	5.3	22.2	13.5	12.3	10.6	4.6	11.7	Gefunden
$Na(Rh(SO_3)_2(en)_2)$	-	-	-	-	13.79	11.82	3.93	-	Theorie
	-	-	-	-	13.8	11.9	3.9	-	Gefunden
$Na_3(Rh(SO_3)_3(NH_3)_3) \cdot 6H_2O$	-	12.07	18.01	16.84	7.36	-	3.68	18.93	Theorie
	-	11.0	18.5	16.3	7.1	-	3.9	18.9	Gefunden

8. PRÄPARATION

Zusammenfassung

Sämtliche Arbeitsvorgänge wurden unter N_2 -Schutzgas und mit N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Als Ausgangsmaterialien dienten unterschiedliche $RhCl_3 \cdot xH_2O$ -Chargen der Fa. Heraeus, deren Metallgehalt über AAS bestimmt wurde. Ausgangsprodukte für die gemischten Sulfito-Komplexe waren $Na_2(Rh(SO_3)_2) \cdot 2H_2O$ und $K_3(Rh(SO_3)_3) \cdot 2H_2O$. Diese Verbindungen haben definierte Zusammensetzungen und sind chloridfrei. Der polymere Aufbau der Rhodiumsulfite wurde durch basische Liganden aufgebrochen. Die Rhodiumsulfite wurden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in Ampullen aufbewahrt, da sie leicht CO_2 aus der Atmosphäre aufnehmen und einer Alterung unterworfen sind. Durch Umsetzen der Rhodiumsulfite mit flüssigem NH_3 konnte gegenüber bekannten Synthesen in wässrigem Milieu die Ausbeute erhöht werden. Die Keimbildung und Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle konnte für die Ammin-Komplexe durch Variation der Extraktionsmengen und für den Ethylen-diamin-Komplex durch Erhöhung der Amin-Konzentration (Viskosität) beeinflusst werden.

$Na_2(Rh(SO_3)_2) \cdot 2H_2O$

In Anlehnung an Darstellungsmethoden von REIHLEN (Lit.75) und SEUBERT (Lit.76) wurden etwa 800 mg (3 mmol) $RhCl_3 \cdot xH_2O$ in 30 ml H_2O gelöst. Eine Lösung von 265 mg (21 mmol) Na_2SO_3 und 200 mg (14 mmol) Na_2SO_4 in 90 ml H_2O wurde langsam zur ersten

pipettiert. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 90° C gehalten. $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fällt als zitronengelbes Präzipitat an. Der Niederschlag wurde über eine Glasfritte abgesaugt, mit H_2O gewaschen und eine weitere Stunde in 100 ml H_2O auf 90° C erhitzt. Abschließend wurde das Präzipitat extrahierend mit H_2O gewaschen und über P_2O_5 getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 900 mg (2.6 mmol) $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechend 87 % der Theorie.

$\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Nach LEBEDINSKII (Lit.77,78) wurden etwa 800 mg (3 mmol) $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in 30 ml verd. HCl (300 mmol/Liter) gelöst und eine weitere Lösung von 4.67 g (21 mmol) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in 15 ml H_2O erstellt. Beide Lösungen wurden auf 60° C erwärmt und unter SO_2 -Atmosphäre wurde portionsweise die Sulfitlösung der $(\text{RhCl}_6)^{3-}$ -Lösung zugesetzt. Nach Aufhellung und Klärung der Reaktionslösung scheidet sich $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als gelbes Präzipitat ab. Der Niederschlag wurde über eine Glasfritte abgesaugt, extrahierend mit H_2O gewaschen und über P_2O_5 getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 1300 mg (2.6 mmol) $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsprechend 90 % der Theorie.

$\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$

900 mg (2.6 mmol) $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. 1000 mg (2.0 mmol) $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden in flüssigem NH_3 in einem Einschlußrohr 10 Tage bei 45° C gehalten. Über eine Kältemischung wurde

das NH_3 langsam abgezogen und der verbleibende Rückstand vier mal mit 6.8 %iger NH_3 -Lösung (3.9 mol/Liter) extrahiert. Die zitronengelben Fraktionen (40, 30 und 2 mal 20 ml) wurden zentrifugiert, filtriert und zur Kristallisation über Kieselgel/KOH in einen Exsikkator gegeben. Entsprechend ihre unterschiedlichen Konzentrationen kristallisieren nach etwa 7 - 10 Tagen aus den einzelnen Fraktionen klare, farblose Kristalle unterschiedlicher Größen. Die Ausbeute an Kristallen beträgt etwa 740 mg (1.3 mmol) $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. 575 mg (1 mmol) $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, entsprechend 50 % bzw. 40 % der Theorie. $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist an Luft über mehrere Wochen, $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ nur einige Tage stabil. $\text{Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde erstmals von LEBEDINSKII durch Umsetzen von $(\text{NH}_4)_3(\text{RhCl}_6)$ mit NaHSO_3 (Lit.79) oder durch Umsetzen von $\text{Na}_5(\text{Rh}(\text{SO}_3)_4(\text{NH}_3)_2)$ mit NH_4OH (Lit.80) synthetisiert. $\text{K}_3\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ wurde ebenfalls von LEBEDINSKII durch Einwirkung von 25 %igem NH_3 auf $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten (Lit.77).

$\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

345 mg (1 mmol) $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden in 10 ml einer wässrigen Ethylendiaminlösung (800 mmol/Liter) suspendiert und 12 Stunden bei 70° C gehalten. Die anfangs rötliche Suspension geht in eine klare, gelbe Lösung über, aus der nach etwa einer Woche die ersten Kristalle entstehen. Die Ausbeute beträgt etwa 230 mg (0.5 mmol) $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ entsprechend 50 % der Theorie.

Variation:

265 mg (1 mmol) $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurden in 5 ml einer wässrigen Ethylendiaminlösung (800 mmol/Liter) gelöst und auf 70°C erwärmt. Es bildet sich sofort eine rötlich-braune Suspension von $(\text{Rh}(\text{en})_3)\text{Cl}_3$. Nach Zugabe von 25 ml einer Na_2SO_3 -Lösung (800 mmol/Liter) klärt sich die Reaktionslösung und nimmt nach etwa 2 h eine hellgelbe Färbung an. Die Lösung wurde zentrifugiert, filtriert und zur Kristallisation über Kieselgel/KOH in einem Exsikkator gegeben. Die ersten farblosen Kristalle bilden sich etwa nach 2-3 Wochen. Die Ausbeute entspricht der obigen Methode.

9. GERÄTELISTE

- 1) Guinier-de-Wolff-Kamera der Fa. Nonius
- 2) Guinier-System 600 der Fa. Huber
- 3) Weissenberg-Kamera der Fa. Nonius
- 4) Präzessions-Kamera der Fa. Stoe
- 5) Automat. Vierkreisdiffraktometer PW 1100 der
Fa. Philips
- 6) IR-Doppelstrahl-Gitterspektrometer Mod. 621 der
Fa. Perkin-Elmer
- 7) IR-Spektrometer Mod. 580 B der Fa. Perkin-Elmer
- 8) Fourier-Transform-Spektrometer FIR 30 der Fa.
Polytec
- 9) RAMAN-Spektrometer CARY 82 mit Krypton-Laser
Mod. 164 und Argon-Laser Mod. 165 der Fa. Spectra-
Physics
- 10) IR-Tieftemperaturzelle VLT 2 mit Temperaturregel-
einheit TEM 1C der Fa. Beckman
- 11) RAMAN-Tieftemperatureinheit DISPLEX TM mit
Temperature-Controller der Fa. Air Products and
Chemicals
- 12) UVIS-Spektrometer Mod. 320 der Fa. Perkin-Elmer
- 13) XPS-Spektrometer ES 100 der Fa. AEI
- 14) XPS-Spektrometer ESCALAB der Fa. VIG
- 15) Atomabsorptionsspektrometer Mod. 400 der Fa.
Perkin-Elmer
- 16) Flammenphotometer 'Eppendorf' der Fa. Netheler
und Hinz

- 17) Thermoanalyzer Mod. 429 der Fa. Netzsch
- 18) Universalverbrennungsautomat 'CHN-Mikro nach Monar'
der Fa. Heraeus
- 19) Gaschromatograph Mod. 900 der Fa. Perkin-Elmer
- 20) Rasterelektronenmikroskop Camscan der Fa. Kontron
- 21) Dreifachprozessor TR 445 der Fa. Computergesell-
schaft Konstanz
- 22) Zentralprozessor CYBER 173 der Fa. Control Data
- 23) Off-line Plotter Typ 122 der Fa. Benson

10. PROGRAMMLISTE

- 1) Programm SHELX 76 (Strukturbestimmung) (Lit.7)
- 2) Programm MULTAN 80 (Strukturbestimmung) (Lit.6)
- 3) Programm ORTEP (Graphische Darstellung) (Lit.33)
- 4) Programm DISTANG (Berechnung von Atomabständen
und -winkeln) (Lit.34)
- 5) Programm SADIAN (Berechnung von Atomabständen
und -winkeln) (Lit.35)
- 6) Programm POWDER (Auswertung von Pulveraufnahmen)
(Lit.2)
- 7) Programm LAZY PULVERIX (Berechnung von Pulverauf-
nahmen) (Lit.3)
- 8) Programm LPGTAPE (Korrektur der Diffraktometer-
daten) (Lit.4)
- 9) Programm FSYM (Symmetrietransformation der F- und
G-Matrix) (Lit.38)
- 10) Programm GCALC (Berechnung der G-Matrix) (Lit.38)
- 11) Programm JB (Lösung der Säkulargleichung) (Lit.38)
- 12) Programm REF (Verfeinerung der Kraftkonstanten) (Lit.38)

11. ZUSAMMENFASSUNG

Als Beitrag zur Strukturchemie von Sulfito-Rhodaten im festen Zustand wurden in der vorliegenden Arbeit präparative, röntgenographische, schwingungs- und röntgenphotoelektronenspektrometrische, sowie thermoanalytische Untersuchungen an anionischen Sulfito-Komplexen des Rhodiums durchgeführt. Im Vordergrund der Betrachtungen standen erstens die spektroskopischen Auswirkungen des trans-Einflusses der Sulfitgruppe im oktaedrischen d^6 -Systems des Rhodiums. Zweitens galt es über röntgenographische Strukturbestimmungen und Normalkoordinatenanalysen gesicherte Interpretationen von Schwingungsspektren der Rhodiumsulfit vorzulegen.

Die Verbindung $\text{trans-Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Lit.32) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$ mit $Z = 4$. Zwei unabhängige Rh-Atome auf den Inversionszentren sind oktaedrisch von zwei S-gebundenen Sulfitgruppen in trans-Stellung und vier N-Atomen der Ethylendiamin-Liganden koordiniert. Die mittleren Werte der zueinander trans-ständigen Rh-S- und Rh-N-Bindungen betragen 2.323(1) und 2.073(5) Å. Die Geometrie der Sulfitgruppe wurde mit ihren mittleren Bindungslängen S-O: 1.487(5) Å und den gemittelten Bindungswinkeln O-S-O: 108.5(2)° und Rh-S-O: 110.4(2)° bestimmt. Die zwei Chelatringe besitzen in beiden Komplex-Anionen symmetriebedingt jeweils entgegengesetzte Chiralität. Ihr mittlerer Diederwinkel entlang der C-C-Bindung beträgt 46.3°. Die Natrium-Ionen besetzen pseudo-spezielle Lagen und sind oktaedrisch

von Sauerstoffatomen koordiniert. Die Verbindung bildet eine Einschichtenstruktur parallel ihrer pseudo-tetragonalen (001)-Ebene. Der Zusammenhalt innerhalb der Schicht wird hauptsächlich durch elektrostatische Kation-Anion-Wechselwirkungen bestimmt. Der Zusammenhalt der Schichten in [001]-Richtung erfolgt über ein komplexes H-Brückensystem der Wassermoleküle.

Die Struktur von $\text{fac-Na}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde in der hexagonalen Aufstellung der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit $Z = 6$ bestimmt. Durch Verzwillingung des Materials wird eine höhere Raumgruppe vorgetäuscht, die durch Abbau der Zwillingsymmetrien in die Raumgruppe $R3$ übergeführt werden konnte. Die Rh-Atome (Lagesymmetrie $3m$) sind oktaedrisch von drei S-gebundenen Sulfitgruppen und drei Ammin-Liganden in fac-Anordnung koordiniert. Die mittleren Werte der Rh-S- und Rh-N-Bindung betragen 2.291(3) und 2.139(2) Å. Die Geometrie der Sulfitgruppe wurde mit ihrer mittleren Bindungslänge S-O: 1.478(6) Å und den gemittelten Bindungswinkeln O-S-O: 108.6(5)° und Rh-S-O: 110.3(2)° bestimmt. Die Na^+ -Ionen besitzen eine oktaedrische Sauerstoff-Umgebung. Die Struktur ist schichtenartig aufgebaut. N-Atome und Na^+ -Ionen befinden sich in alternierenden Schichten parallel (0001). Es entsteht eine Gesamtstruktur aus Anionen-Blöcken, die durch Kationen-Schichten zusammengehalten werden. Untereinander sind die Baugruppen durch ein kooperatives System von H-Brücken verknüpft.

Für die Anionen $\text{trans}-(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ und $\text{fac}-(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3)^{3-}$ wurden Normalkoordinatenanalysen durchgeführt. Für das

$(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2)^-$ -Anion wurden zwei Säkulargleichungen, entsprechend den Symmetrierassen A_g (21×21) und A_u (24×24) konstruiert. Es wurden 14 Symmetriekraftkonstanten verfeinert und in interne Kraftkonstanten zurückgeführt. Das Schwingungsproblem des $(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3)^{3-}$ -Anions wurde direkt in internen Koordinaten, entsprechend einer ungeblockten (42×42)-Säkulargleichung gelöst. Es wurden 13 interne Kraftkonstanten verfeinert. Der trans-Einfluß der Sulfitgruppe äußert sich in verschiedenen Valenzkraftkonstanten der Rh-S- und Rh-N-Bindungen in den Anionen mit trans- und fac-Geometrie. Für die Rh-N-Bindung wurde in cis-Stellung zur Sulfitgruppe 2.019 Ncm^{-1} (Bindungslänge: $2.073 \text{ \AA}$) und in trans-Stellung 1.258 Ncm^{-1} (Bindungslänge: $2.139 \text{ \AA}$) ermittelt. Auch für die Rh-S-Bindung war ein geringer trans-Einfluß zu beobachten. In trans-Stellung beträgt die Rh-S-Valenzkraftkonstante 2.830 Ncm^{-1} (Bindungslänge: $2.323 \text{ \AA}$) gegenüber 2.814 Ncm^{-1} (Bindungslänge: $2.291 \text{ \AA}$) in fac-Stellung.

Für die Verbindungen $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \text{ (I)}$, $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3(\text{NH}_3)_3) \cdot 3,5\text{H}_2\text{O} \text{ (II)}$, $\text{Na}_2(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ (III)}$ und $\text{K}_3(\text{Rh}(\text{SO}_3)_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ (IV)}$ wurden IR-, FIR- und RAMAN-Spektren gemessen. Aus diesen Spektren konnten weitere Strukturvorschläge abgeleitet werden: Für (I) wird gegenüber $\text{Na}(\text{Rh}(\text{SO}_3)_2(\text{en})_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ eine Verkürzung des Rh-S-Bindungsabstandes und eine höhere Störung der Sulfit-Geometrie erwartet. In (II) sollte das Komplex-Anion weitgehend strukturgleich mit dem Anion der Natrium-Verbindung sein. Für die polymeren Rhodium-sulfite (III) und (IV) werden zweizählige Sulfit-Liganden vor-

ausgesagt. In (III) sind die Sulfitgruppen über S und O gebunden. In (IV) herrscht eine statistische Verteilung aller Koordinationsstellen der Sulfit-Liganden vor. Die Verbindung ist durch überwiegende O-Koordination und eine hohe Störung ihrer Periodizität gekennzeichnet.

An den gemischten Sulfit-Komplexen, sowie polymeren Sulfiten wurden Röntgenphotoelektronenspektren der Rh 3d -, S 2p - und N 1s - Rumpfniveaus untersucht. Es konnte zwischen ein- und mehrzähligen Sulfitliganden unterschieden werden. Bei rein S-koordinierten Sulfit-Liganden wird die S 2p-Linie, gegenüber mehrzähligen (S 2p = 165.6 eV), zu niedrigeren Bindungsenergien (163.7 eV) verschoben. Zusätzlich erzeugt der Kovalenzanteil der Rh-S-Bindung shake-up-Satelliten bei +1.75 eV zum Rh 3d 5/2 - Signal. Der Effekt des Oxidationsstufenwechsels Rh^{2+} nach Rh^{3+} wurde mit $\Delta \text{B.E.} = 1.3 \text{ eV}$ bestimmt. Die Linienform und Feinstruktur der Spektren wurden im Zusammenhang mit dem strukturellen Ordnungsgrad diskutiert. Ein trans-Einfluß war nicht zu beobachten.

Die thermische Zersetzung der dargestellten Verbindungen wurden durch TGA, DTA und Guinier-Technik analysiert. Der Bereich der Wasserabspaltung erstreckt sich für die polymeren Rhodiumsulfiten bis 300°C. Die Zersetzung des Sulfits findet unter SO_2 -Freigabe einheitlich bei etwa 400°C statt. Als Zersetzungsprodukte verblieben Alkalimetall-Sulfate und Rh_2O_3 .

Der röntgenographische Teil wurde um die Strukturen von $\text{K}_3(\text{Pt}((\text{SO}_3)_2\text{H})\text{Br}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Lit.31) und $\text{C}(\text{HgCl})_4 \cdot \text{DMSO}$ (Lit.30) ergänzt, die im Zusammenhang mit der Strukturchemie der Sulfit-Komplexen zu sehen sind.

12. LITERATURVERZEICHNIS

1. Y.TAKEUCHI, Z. KRISTALLOGR., 127 (1968)
S.276
2. O.LINDQUIST UND F.WENGELEIN; ARK. KEMI 28
(1967) S.179
3. K.YVON, W.JEITSCHKO UND E.PARTHE; J. APPL.
CRYST. 10 (1977) S.73
4. J.HORNSTRA UND B.STUBBE; PROCESSING OF PAPER
TAPE OUTPUT OF SINGLE-CRYSTAL DIFFRACTOMETER
PW-1100. PHILIPS N.V., EINDHOVEN (1972)
5. I.L.KARLE, K.S.DRAGONETTE UND S.A.BRENNER;
ACTA CRYST. 19 (1965) S.713
6. P.MAIN, S.J.FISKE, S.E.HULL, L.LESSINGER,
G.GERMAIN, J.P.DECLERCQ UND M.M.WOOLFSON;
MULTAN 80. A SYSTEM OF COMPUTER PROGRAMS
FOR THE AUTOMATIC SOLUTION OF CRYSTAL
STRUCTURES FROM X-RAY DIFFRACTION DATA.
UNIVERSITY OF YORK, ENGLAND
7. G.M.SHELDRIK; SHELX 76. PROGRAM FOR
CRYSTAL STRUCTURE DETERMINATION. UNIVERSITY OF
CAMBRIDGE, ENGLAND
8. INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY
CRYSTALLOGRAPHY. KYNOCH PRESS (1972). BIRMINGHAM,
ENGLAND
9. B.T.M.WILLIS UND A.W.PRYOR; THERMAL
VIBRATIONS IN CRYSTALLOGRAPHY. CAMBRIDGE
UNIVERSITY PRESS (1975). CAMBRIDGE, ENGLAND S.101

10. G.BAUER; DISSERTATION, UNIVERSITAET
ERLANGEN-NUERNBERG (1979)
11. G.D.FALLON, C.L.RASTON, A.H.WHITE UND J.K.
YANDELL; AUST. J. CHEM., 33 (1980) S.665
12. C.L.RASTON, A.H.WHITE UND J.K.YANDELL; AUST.
J. CHEM. 22 (1979) S.291
13. E.N.MASLEN, C.L.RASTON, A.H.WHITE UND J.K.
YANDELL; J. CHEM. SOC. DALTON (1975) S.327
14. S.BAGGIO UND L.N.BECKA; ACTA CRYST., B25
(1969) S.946
15. C.L.RASTON, A.H.WHITE UND J.K.YANDELL; AUST.
J. CHEM. 33 (1980) S.419
16. C.L.RASTON, A.H.WHITE UND J.K.YANDELL; AUST.
J. CHEM. 33 (1980) S.1123
17. P.A.WHULER, C.BROUTY, P.SPINAT UND P.HERPIN;
ACTA CRYST., B32 (1976) S.2238
18. M.GATTI UND G.FERRARIS; ACTA CRYST., A32
(1976) S.163
19. R.C.ELDER, M.D.PAYNE, M.TRKULA UND E.
DEUTSCH; INORG. CHEM. 17 (1978) S.438
20. B.NUBER, H.SIEBERT, K.WEIDENHAMMER, J.WEISS
UND M.L. ZIEGLER; ACTA CRYST., B35 (1979) S.1020
21. C.L.RASTON, A.H.WHITE UND J.K.YANDELL; AUST.
J. CHEM. 31 (1978) S.999

22. M.WEISHAUPT, H.BEZELER UND J.STRAEHLE; Z.
ANORG. ALLG. CHEMIE 440 (1978) S.52
23. T.KIMURA UND T.SAKURAI; J. SOLID. STATE
CHEM., 34 (1980) S.369
24. Z.G.ALIEV UND L.O.ATOVMJAN; KOORDIN. KHIM.,
1 (1975) S.680
25. W.G.KEHR, D.K.BREITINGER UND G.BAUER; ACTA
CRYST., B36 (1980) S.2545
26. R.F.KROENIG, R.M.RUSH, D.S.MARTIN UND J.C.
CLARDY; INORG. CHEM., 13 (1974) S.1366
27. G.FERRARIS UND M.FRANCHINI-ANGELA; ACTA
CRYST., B28 (1972) S.3572
28. K.P.JENSEN, D.K.BREITINGER UND W.KRESS; Z.
NATURFORSCH., 36B (1981) S.188
29. R.THOMAS, C.B.SHOEMAKER UND K.ERIKS; ACTA
CRYST., 21 (1966) S.12
30. D.K.BREITINGER, G.PETRIKOWSKI, G.LIEHR UND
R. SENDELBECK; Z. NATURFORSCH. 38B (1983) S.357
31. D.K.BREITINGER, G.PETRIKOWSKI UND G.BAUER;
ACTA CRYST. B38 (1982) S.2997
32. G.PETRIKOWSKI UND D.K.BREITINGER; ACTA
CRYST., EINGESANDT. (1984)
33. C.K.JOHNSON; TECHNICAL INFORMATION REPORT.
OAK RIDGE. NATIONAL LABORATORY 3794. OAK RIDGE.

34. H.BURZLAFF UND R.BOEHME; UNVEROEFFENTLICHT
35. W.H.BAUR UND G.WENNINGER; DEPARTMENT OF
GEOLOGICAL SCIENCE. UNIVERSITY OF ILLINOIS AT
CHICAGO BOX 4348. CHICAGO, ILLINOIS 60680
36. E.B.WILSON JR, J.C.DECIUS UND P.C.CROSS;
MOLECULAR VIBRATIONS; MC GRAW-HILL;
NEW YORK (1955)
37. S. CALIFANO; VIBRATIONAL STATES; WILEY;
LONDON (1976)
38. J.MINK UND L.M.MINK; ALGOL PROGRAMS FOR
SETTING UP THE VIBRATIONAL SECULAR EQUATION,
SOLVING THE VIBRATIONAL SECULAR EQUATION AND
FOR THE LEAST-SQUARES REFINEMENT OF THE FORCE-
CONSTANTS. ERLANGEN (1983)
39. C.G.J.JACOBI; J. REINE ANGEW. MATH.,
30 (1846) S.51
40. G.BORCH, P.H.NIELSEN UND P.KLAEBOE; ACTA
CHEM. SCAND., A31 (1977) S.109
41. W.P.GRIFFITH; J. CHEM. SOC., A (1966) S.899
42. D.M.ADAMS UND D.C.NEWTON; TABLES FOR FACTOR
GROUP AND POINT GROUP ANALYSIS; BECKMAN;
CROYDON (1970)
43. I.B.BARANOVSKII, R.E.SEVASTJANOVA UND G.J.
MAZO; J. NEORG. KHIM. 19 (1974) S.3340
44. I.B.BARANOVSKII UND G.J.MAZO; J. NEORG.
KHIM. 20 (1975) S.444

45. Z.GABELICA; SPECTROCHIM. ACTA 32A
(1976) S.327
46. A.J.BABAEVA, YU.YA.KHARITONOV UND E.V.
SHENDERETSKAJA; RUSS. J. INORG. CHEM., 7
(1962) S.790
47. A.J.BABAEVA, YU.YA.KHARITONOV UND I.B.
BARANOVSKII; RUSS. J. INORG. CHEM., 7 (1962) S.643
48. J.M.TERASSE, H.POULET UND J.P.MATHIEU;
SPECTROCHIM. ACTA 20 (1964) S.305
49. V.V.LEBEDINSKII UND E.V.SHENDERETSKAJA;
RUSS. J. INORG. CHEM. 8 (1957) S.89
50. G.NEWMAN UND D.B.POWELL; SPECTROCHIM. ACTA
19 (1963) S.213
51. W.P.GRIFFITH UND H.P.HALL; INORG. CHIM.
ACTA 48 (1981) S.65
52. A.J.BABAEVA UND YU.YA.KHARITONOV; DOKLADY
AKAD. NAUK (SSSR) 144 (1962) S.559
53. B.HUPFER, H.SCHUPP, J.D.ANDRADE UND H.
RINGSDORF; J. ELECTR. SPECTR. REL. PHENOM., 23
(1980) S.103
54. B.J.LINDBERG, K.HAMRIN, G.JOHANSSON, U.
GELIUS, A.FAHLMAN, C.NORDLING, UND K.SIEGBAHN;
PHYSICA SCRIPTA 1 (1970) S.286
55. D.L.NOSCO, R.C.ELDER UND E.DEUTSCH; INORG.
CHEM., 19 (1980) S.2545

56. M.KITA, K.YAMANARI, K.KISHI, S.IKEDA UND Y. SHIMURA; CHEMISTRY LETTERS (1981) S.337
57. D.N.HENDRICKSON, J.M.HOLLANDER UND W.L. JOLLY; INORG. CHEM. 12 (1969) S.2642
58. V.I.NEFEDOV UND M.A.PORAI-KOSHITS; MAT. RES. BULL., 7 (1972) S.1543
59. V.I.NEFEDOV, E.F.SHUBOCHKINA, I.S. KOLOMNIKOV, I.B.BARANOVSKI, V.P.KUKOLEV, M.A. GOLUBNICHAJA, L.K.SHUBOCHKIN, M.A.PORAI-KOSHITS UND M.E.VOLPIN; RUSS. J. INORG. CHEM., 18 (1973) S.444
60. C. FURLANI; COORD. CHEM. REV., 43 (1982) S.355
61. W.D.HARRISON, J.B.GILL UND D.C.GOODALL; POLYHEDRON 2 (1983) S.153
62. W.HAEGLER, DISSERTATION, UNIVERSITAET ERLANGEN-NUERNBERG (1979)
63. W.W.WENDLANDT UND P.H.FRANKE; J. INORG. NUCLEAR. CHEM. 26 (1964) S.1885
64. JCPDS-POWDER DIFFRACTION FILE, COMPILED BY THE JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS (JCPDS), 1601 PARKLANE, SWARTHMORE, PENNSYLVANIA 19081, USA
65. R.PERRET; J. LESS-COMMON MET., 42 (1973) S.43
66. A.V.ABLOV UND T.A.MALKOVA; RUSS. J. INORG. CHEM., 15 (1970) S.1604

67. M.G.ATWELL UND J.Y.HEBERT; APPL. SPECTRY.
23 (1969) S.480
68. BODENSEEWERK PERKIN-ELMER & CO. UEBERLINGEN.
AAS-HANDBUCH. RH-BESTIMMUNG
69. E.ADRIAENSSENS UND P.KNOOP; ANAL. CHIM.
ACTA 68 (1973) S.37
70. R.DUNK, R.A.MOSTYN UND H.C.HOARE;
AAS-NEWSLETTER 8 (1969) S.79
71. LOC. CIT. 68; BA-BESTIMMUNG
72. O.L.HOLLIS; ANALYT. CHEM., 38 (1966) S.309
73. J.I.LANDAU UND E.E.PETERSEN; J. CHROMAT.
SCIENCE 12 (1974) S.362
74. R.BUNSEN; LIEBIGS ANN. CHEM. 146 (1868) S.265
75. H.REIHLEN UND W.HUEHN; Z. ANORG. ALLG. CHEMIE 214
(1933) S.189
76. K.SEUBERT UND R.KOBBE; BER. DTSCH. CHEM. GES.,
23 (1890) S.2556
77. V.V.LEBEDINSKII UND E.V.SHENDERETSKAJA;
ZHUR. NEORG. KHIM. 2 (1957) S.1768
78. V.V.LEBEDINSKII UND E.V.SHENDERETSKAJA;
RUSS. J. INORG. CHEM. 2 (1957) S.89

79. V.V.LEBEDINSKII UND N.N.MYASOEDOV; IZV.
SEKT. PLATINY DRUG. BLAGORODN. METAL. INST.
OBSCEJ NEORG. KHIM. AKAD. NAUK (SSSR) 16
(1939) S.65
80. V.V.LEBEDINSKII UND E.V.SHENDERETSKAJA; IZV.
SEKT. PLATINY DRUG. BLAGORODN. METAL. INST.
OBSCEJ NEORG. KHIM. AKAD. NAUK (SSSR) 21
(1948) S.164
81. GMELINS'S HANDBUCH DER ANORG. CHEMIE, RHODIUM,
ERG.BAND B1, VERLAG CHEMIE, WEINHEIM (1982)
82. I.A.FEDOROV; RODII (RHODIUM). KURNAKOV
INSTITUT ALLG. UND ANORG. CHEMIE - AKADEMIE WISS.
UDSSR; IZD. NAUKA, MOSKAU (1966)
83. G.B.BOKII; TRUDY LAB. KRIST. AKAD. NAUK (SSSR)
1 (1939) S.35
84. G.B.BOKII; KHIM. REF. ZHUR. 4 (1941) S.29

LEBENS LAUF

15.3.1951	in Augsburg geboren
Eltern	Franz Petrikowski, techn. Angestellter Centa Petrikowski, geb. Wenger
September 1957	Eintritt in die Volksschule an der Kapellenstraße in Augsburg
September 1964	Übertritt in die Staatliche Mittelschule für Knaben in Augsburg
September 1968	Chemielaboranten-Lehre bei Fa. Hoechst in Gersthofen
November 1970	Eintritt in das Bayernkolleg in Augsburg
März 1973	Reifeprüfung
November 1973	Beginn des Studiums der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München
April 1976	Vordiplom
11.5.1978	Hauptdiplom-Prüfung
Juli 1978 bis	Diplomarbeit bei Univ.Doiz.Dr.K.Hartl,
April 1979	Institut für Anorganische Chemie der Universität München Thema: 'Zur Umwandlung von polykristal- linem Alpha-Aluminiumoxid in Natrium- beta-Aluminiumoxid'
September 1979	Doktorarbeit bei Prof.Dr.D.K.Breitingen, Institut für Anorganische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg
September 1980 bis	Verwalter der Dienstgeschäfte eines
September 1983	Akademischen Rates auf Zeit an dem Institut für Anorganische Chemie I an der Universität Erlangen-Nürnberg

